

Schleifschlammmentölung und Qualitätskontrolle der zurückgewonnenen Kühlschmierstoffe

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von
Sandra Liedtke
aus Nordhausen

1. Referent: Prof. Dr. mult. Dr. h. c. M. Bahadir
2. Referent: Prof. Dr. W. Lorenz
eingereicht am: 21. Oktober 1999
Disputation am: 10. Dezember 1999

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

S. LIEDTKE, H. WICHMANN, M. BAHADIR (1998): Analytical examinations of recycled lubricating oils. 1st International Workshop on Environmental Quality and Environmental Engineering in the Middle East Region, Konya, Türkei, (Posterbeitrag), Oktober 1998.

S. LIEDTKE, H. WICHMANN, M. BAHADIR (2000): Umweltverträgliche Produktion durch Schleifschlammentölung - Chemisch-analytische Untersuchungen. Jahrbuch Schleifen, Honen, Läppen und Polieren, 59. Ausgabe, Vulkan-Verlag, ISBN 3-8027-2919-6, 112-132.

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1997 bis Oktober 1999 am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der TU Braunschweig unter Leitung von Herrn Prof. Dr. mult. Dr. h. c. M. Bahadir angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. mult. Dr. h. c. M. Bahadir. Er ermöglichte die Anfertigung dieser Arbeit und förderte die Arbeiten engagiert durch kritische Diskussionen und interessante Anregungen.

Herrn Prof. Dr. W. Lorenz danke ich für die Übernahme des Koreferats und Herrn Dr. H. Wichmann für seine fachkundige Betreuung und Hilfsbereitschaft.

Mein Dank geht zudem an Herrn Dr. R. Bock vom Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik der TU Braunschweig für die konstruktive Zusammenarbeit.

Weiterhin danke ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Ökologische Chemie und Abfallanalytik für das freundliche und kollegiale Arbeitsklima.

Meiner Familie und vor allem meinem Verlobten Joe möchte ich besonders danken, da sie auf privater Ebene sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

- Abkürzungsverzeichnis I

1 EINLEITUNG 1

- 1.1 Das Forschungsprojekt 1
- 1.2 Einbindung der Arbeit 3
- 1.3 Untersuchungsumfang und Zielsetzung 4

2 KÜHLSCHMIERSTOFFE IN DER METALLBEARBEITUNG 7

- 2.1 Anwendung und Marktsituation 7
 - 2.1.1 Anforderungsprofil 7
 - 2.1.2 Verbrauchszahlen 8
 - 2.1.3 Kosten 10
 - 2.1.4 Entwicklungstrends 11
- 2.2 Chemische und stoffliche Charakterisierung 13
 - 2.2.1 Mineralölbasierte KSS 13
 - 2.2.2 Umweltverträgliche KSS 15
- 2.3 Additive für Kühlschmierstoffe 21
 - 2.3.1 Überblick 21
 - 2.3.2 Wirkmechanismen und typische Vertreter 23
- 2.4 Risiken beim KSS-Einsatz 32
 - 2.4.1 Gesundheitsgefahren 32
 - 2.4.2 Regelungen und Grenzwerte 35

3 ENTÖLUNG DER SPÄNE 36

- 3.1 Spanen mit geometrisch unbestimmter Schneide 36
- 3.2 Rückgewinnung von Wertstoffen 37
 - 3.2.1 Schleifschlamm-entölung 37
 - 3.2.2 Entölungsverfahren 38
- 3.3 Die Schleifschlammextraktionsanlage 40

4	MATERIAL UND METHODEN	42
----------	------------------------------	-----------

4.1	Charakterisierung der Stoffgemische	42
4.1.1	Zusammensetzung der Schleifschlämme	42
4.1.2	Additivverteilung in den Kühlschmierstoffen	43
4.2	Untersuchte Stoffgruppen und Substanzen	45
4.2.1	Fettsäuren, -ester und -alkohole	45
4.2.2	Phosphorsäureester	49
4.2.3	Phenol- und Benzotriazolderivate	50
4.3	Probenahme und Lagerung	51
4.4	Entölung im Labormaßstab	53
4.5	Laborsäulenextraktion	54
4.6	Bestimmung chemisch-physikalischer Parameter	55
4.7	Bestimmung von Summenparametern	56
4.8	Gaschromatographische Analysen	57
4.8.1	Probenaufbereitung	57
4.8.2	GC- und GC/MS-Analytik	60
4.8.3	Headspace-GC/MS	63
4.9	Elementanalytik	64
4.9.1	Aufschluß des Probenmaterials	64
4.9.2	ICP-OES-Meßtechnik	65
4.10	Verwendete Chemikalien	67
4.11	Entsorgungswege	68

5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	70
----------	----------------------------------	-----------

5.1	Verbesserung der Pilotanlage	70
5.1.1	Konstruktive Erweiterung	70
5.1.2	Restlösungsmittelgehalt der Extrakte	71
5.2	Optimierung der Extraktion	73
5.2.1	Lösungsmittel und Extraktionssystem	73
5.2.2	Elutionsverhalten des KSS SFO 122	78
5.3	Untersuchungen zur Analytik	81
5.3.1	Säulenmaterialien zur Ölabtrennung	81

5.3.2	Wiederfindungsraten	83
5.3.3	Probenvorbereitung in der Elementanalytik	84
5.3.4	Vergleich der Meßverfahren ICP-OES und EDRFA	86
5.3.5	Analyse der Legierungen	88
5.4	Frisch- und Gebrauchtzustand der Kühlschmierstoffe	90
5.5	Extrahierte Kühlschmierstoffe	92
5.5.1	Additivgehalte und physikalisch-chemische Kenndaten	92
5.5.2	Flüchtige Inhaltsstoffe	95
5.5.3	Elementgehalte	96
5.6	Mehrfachextraktion des KSS SFO 122	98
5.6.1	Überwachung der Additivzusammensetzung	98
5.6.2	Elementgehalte	102
5.7	Lagerung des Schleifschlammes	103
5.7.1	Elementanreicherung	103
5.7.2	Additivkonzentrationen	105
5.8	Extraktion des nativen KSS 9104	108
5.8.1	Qualität des extrahierten Esters	108
5.8.2	Einfluß des Scheibenmaterials	109
5.9	Einbeziehung anderer Entölungungsverfahren	111
5.9.1	Untersuchte Verfahren	111
5.9.2	Inhaltsstoffanalyse der Recyclate	110
5.10	Tribologische Untersuchungen	119
5.11	Etablierung in der Praxis	122

6	ZUSAMMENFASSUNG	124
----------	------------------------	------------

7	LITERATURVERZEICHNIS	127
----------	-----------------------------	------------

ANHANG	139
---------------	------------

Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
AW	anti-wear; AW-Additiv = Verschleißschutzadditiv
BHT	2,6-Di- <i>tert</i> -butylmethylphenol
C	Gerätekonstante
CBN	Schleifscheibenmaterial aus kubischem Bornitrid
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
DIN	Deutsche Industrie-Norm
EDRFA	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
EP	extreme pressure; EP-Additiv = Hochdruckadditiv
FID	Flammenionisationsdetektor
Fp.	Flammpunkt
FT-IR	Fouriertransformierte Infrarotspektrometrie
GC	Gaschromatograph
HS	Headspace
ICP-OES	Plasmainduzierte Atomemissionsspektrometrie
ITD	Ion Trap Detector
IWF	Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik, TU Braunschweig
J	Joule
K	Kelvin
KG	Körpergewicht
KSS	Kühlschmierstoff
LD ₅₀	LD = letale Dosis; bezeichnet die im Tierversuch von den Organismen aufgenommene Gesamtmenge (Dosis) eines Stoffes, die bei 50 % der Probanden während der Testzeit zum Tode führt
M	Molare Masse
m	Masse
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MMS	Minimalmengenschmierung
MS	Massenspektrometer
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
n.b.	nicht bestimmt
nwmb	nichtwassermischbar

PAG	Polyalkylenglykole
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
psi	angelsächsische Druckeinheit, $1 \text{ psi} = 6,895 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$
s	Sekunde
SAV	Sonderabfallverbrennung
seq	sequentiell
SFE	Superkritische Flüssigextraktion
SIM	Selected Ion Monitoring
sim	simultan
SPE	Solid Phase Extraction
SS	Schleifschlamm
t	Tonne
<i>t</i>	Zeit
TA	Technische Anleitung
TMSH	Trimethylsulfoniumhydroxid
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
TRK	Technische Richtkonzentration
ν	Viskosität
V	Volumen
VI	Viskositätsindex
VSI	Verband der KSS-Hersteller
VW	Volkswagen AG
VZ	Verseifungszahl
W	Watt
WGK	Wassergefährdungsklasse
wmb	wassermischbar
< Zahl	Analysenwert liegt unterhalb dieser Bestimmungsgrenze

1 Einleitung

1.1 Das Forschungsprojekt

Bei der spanenden Bearbeitung von Werkstücken fallen durch das Spanen mit geometrisch unbestimmter Schneide (Schleifen, Honen etc.) neben den groben Spänen auch feinteilige metallische Reststoffe an. Durch eine Vermischung der Späne mit den in der Regel bei diesen Produktionsprozessen eingesetzten Kühlschmierstoffen (KSS) entstehen die Schleifschlämme. Allein in der Bundesrepublik Deutschland ist jährlich mit einem Schleifschlammaufkommen von etwa 150.000 bis 250.000 t zu rechnen [1, 2]. Hiervon resultieren ca. 20-30 % aus Schleifprozessen, bei denen nichtwassermischbare KSS eingesetzt werden und 70-80 % aus dem Schleifen mit Emulsionen. In der Regel werden die Schleifschlämme eines Produktionsbereiches in Fässern gesammelt und als besonders überwachungsbedürftiger Abfall durch Entsorgungsunternehmen beseitigt.

Die Entsorgung der ölhaltigen Metallspäne erfolgt derzeit durch thermische Verwertung in Sonderabfall-Verbrennungsanlagen oder Endlagerung auf Deponien. Nach Angaben des Niedersächsischen Umweltministeriums (1995) liegen die Preise für die Entsorgung durch Verbrennung in Deutschland z.Z. zwischen 1.000 und 2.000 DM/t [3]. Eine Deponierung ist den Regelungen der TA Abfall zufolge nur bei Kohlenwasserstoffgehalten von weniger als 10 Masse-% gestattet. Selbst bei Ölgehalten < 4 Masse-% betragen die Deponiekosten bereits rund 500 DM/t [1, 3]. Die rein thermische Verwertung des ölhaltigen Abfalls ist aufgrund der hohen Preise für KSS nicht sinnvoll und verursacht meist eine unverhältnismäßig hohe Rückstandsbildung in Form von Schlacken. Beide Entsorgungsverfahren sind, neben ihrer bedenklichen Umwelteinwirkung, vor allem deshalb als unökonomisch einzustufen, da sie einen unwiederbringlichen Verlust der Wertstoffe Öl und Metall bedeuten.

Im Zuge des seit 1996 geltenden Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes, der hohen Entsorgungskosten und eines zunehmenden Umweltbewußtseins etablierten sich in den letzten Jahren verschiedene Schleifschlamm-Entölungungsverfahren (siehe Kap. 3.2.2) [1, 4]. Dabei scheitert bei den meisten Verfahren eine lückenlose Schließung der Stoffkreisläufe daran, daß entweder der in den Spänen verbleibende Restölge-

halt zu hoch ist und somit ein Wiedereinsatz in der metallerzeugenden Industrie entfällt, oder sich die Zusammensetzung der gewonnenen KSS derart verändert, daß eine direkte Rückführung in den Betriebsprozeß nicht möglich ist.

Aus diesem Grund wurde ein von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderter interdisziplinärer Forschungsverbund gegründet, dessen Ziel es war, durch eine vollständige und schonende Trennung des Abfallgemisches die Stoffkreisläufe direkt am Ort der Entstehung öliger Schleifschlämme zu schließen. Damit sollte für die spanende Fertigung unter KSS-Einsatz ein Verwertungsverfahren entwickelt werden, welches die Produktion umweltverträglicher gestaltet und die Einsparung von Ressourcen ermöglicht. Dies galt vor allem für die Rückführung der Kühlschmierstoffe in den Bearbeitungskreislauf [5]. Die erforderliche Entölung der Späne basiert auf einer Lösungsmittlextraktion. Die Extraktionen erfolgten am Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik (IWF) der TU Braunschweig, wo eine entsprechend entwickelte Pilotanlage errichtet wurde.

Im Rahmen des Forschungsprojektes sollte die technologische Anwendbarkeit der Lösungsmittlextraktion getestet und ggf. durch konstruktive Veränderungen der Pilotanlage optimiert werden. Darüber hinaus sollte untersucht werden, welchen Einfluß verschiedenartige Schleifschlämme auf den Extraktionsverlauf nehmen. Dazu wurden seitens des IWF zahlreiche Schleifschlämme entölt, die in verschiedenen Schleifprozessen mit unterschiedlichen Werkstück- und Schleifscheibenmaterialien erzeugt worden waren. In den Versuchen wurden ausschließlich Schlämme, die mit nichtwassermischbaren (nwm) KSS behaftet waren eingesetzt. Durch Beteiligung mehrerer Kühlschmierstoffhersteller stand eine breite Produktpalette zur Verfügung.

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt basierte auf dem viel diskutierten Ersatz mineralöhlhaltiger KSS durch umweltverträglichere Produkte auf nativer Basis [6-8]. Der gegenwärtige Verbrauch an biologisch leicht abbaubaren Schmierstoffen beträgt jährlich ca. 30.000 t; das sind weniger als 3 % des Gesamtverbrauchs [9-11]. Nach Einschätzungen des Umweltbundesamtes und der Mineralölindustrie kann dieser Anteil auf mindestens 10 % (ca. 100.000 t) gesteigert werden.

Aufgrund der ökologischen Vorteile, die mit sehr guten tribologischen Eigenschaften verbunden sind, wird der Einsatz biologisch abbaubarer Schmierstoffe in zunehmen-

dem Maße von der Bundesregierung gefördert [9, 12-14]. Es ist davon auszugehen, daß die Nachfrage nach umweltverträglichen Produkten steigt. Deshalb wurden auch Späne entölt, die mit nativbasiertem Esterschmierstoff behaftet waren. Die Rückführbarkeit der Ester würde die Anschaffungskosten, die bei Pflanzenölen das 2-3fache bzw. bei synthetischen Estern das 4-8fache des Mineralölpreises betragen, senken und diese Produkte auch ökonomisch interessant machen [11, 15].

Durch Beteiligung der Firmen ALD Vacuum Technologies GmbH (Erlensee) und OHL Engineering GmbH (Stetten a.k.M) sowie des Forschungszentrums Karlsruhe konnten neben der Extraktion mit Lösungsmittel auch Entölungen mittels zweier Destillationsverfahren sowie durch Extraktion des KSS mit superkritischem Kohlendioxid durchgeführt werden. Eine Gegenüberstellung der erzielten Resultate mit denen der Lösungsmittlextraktion sollte die Gleichwertigkeit des Verfahrens herausstellen.

Im Anschluß an die Untersuchungen wurde mit dem Ziel der Etablierung der extraktiven Entölung in der Praxis der in der Serienfertigung des VW-Werks in Wolfsburg anfallende Schleifschlamm entölt. Basierend auf den Erkenntnissen aus den Labor- und IWF-Versuchen wurde eine weitere Anlage gebaut, die gegenüber der Pilotanlage optimiert war. Diese Anlage wurde im Bereich der Kugelnabenproduktion des Automobilwerkes errichtet. Der geschaffene Praxisbezug sollte die Einsatzbereitschaft des Verfahrens widerspiegeln und die Akzeptanz der Anwender signalisieren.

1.2 Einbindung der Arbeit

Aus der Vielfalt der heute verwendeten Zusatzstoffe resultiert in der Praxis meist eine komplexe Schmierstoffrezeptur, die sich unter Betriebsbedingungen (Einwirken hoher Temperaturen und Drücke) stark ändern kann. Dabei können chemische Veränderungen des Grundöls und der Zusatzstoffe (Additivzersetzung) auftreten. Gleichzeitig werden Verunreinigungen, wie Fremddöle oder Abriebmetalle, eingetragen.

Nach Untersuchungen von Meyer und Kloß (1993) verhindern derartige Verunreinigungen bzw. der Mangel an Additiven die Ausbildung reib- und verschleißmindernder Schichten und führen zu einer Verschlechterung der Leistungsfähigkeit des KSS [16]. Sein Gebrauchswert sinkt.

Solche qualitätsmindernden Merkmale können zwar beim Kühlschmierstoff-Recycling nicht ausgeglichen werden, sollten sich aber auch nicht verstärken. Es ist somit zunächst als nachteilig zu betrachten, daß die extraktive Schleifschlammentölung sowohl eine Temperatur- als auch eine Fremdstoffzufuhr in Form eines Lösungsmittels erfordert. Damit ist eine Veränderung der KSS-Zusammensetzung, im Gegensatz z.B. zum Zentrifugieren, nicht von vornherein auszuschließen.

Da die Effektivität eines Recyclingverfahrens neben wirtschaftlichen Faktoren (Zeit, Kosten, Ausbeute etc.) wesentlich von der Erhaltung der qualitativen Eigenschaften des Recyclats und damit dessen uneingeschränkter Wiedereinsetzbarkeit in den Betriebskreislauf geprägt wird, ergab sich daraus die Notwendigkeit der qualitativen Überwachung der wiedergewonnenen KSS. Die Qualitätskontrolle sollte mittels umfangreicher chemisch-analytischer Verfahren erfolgen, da jede chemische Komponente, die in einem Kühlschmierstoffgemisch enthalten ist, direkt oder indirekt zu dessen Stoffeigenschaften beiträgt. Den Untersuchungsschwerpunkt bildete hierbei die Erfassung der dem Grundöl zugesetzten Additive, da sie durch erzeugen oder verstärken gewünschter bzw. durch unterdrücken unerwünschter Eigenschaften die Qualität eines Schmierstoffes definieren [17-20].

Ein weiterer Aspekt der Arbeit galt der Unterstützung der konstruktiven Weiterentwicklung der Pilotanlage zur Schleifschlammentölung. Durch Entölungsversuche mit verschiedenen Systemen im Labormaßstab sollten die Untersuchungen am IWF begleitet bzw. durch neue Erkenntnisse gelenkt werden. Der Schwerpunkt lag auf der Optimierung der Extraktionsleistung bei möglichst schonender KSS-Behandlung.

1.3 Untersuchungsumfang und Zielsetzung

Ausgehend von den von Langemeyer und Bock (1997) durchgeführten Vorversuchen sollte zunächst ein Ersatz für das bis dahin eingesetzte, n-Hexan enthaltende Lösungsmittel Gasolin 40/80 gefunden werden [1]. Dafür sollten aufgrund ihrer Stoffeigenschaften geeignet erscheinende Lösungsmittel ausgewählt und in Entölungsversuchen im Labor getestet. Das effektivste Lösungsmittel sollte nachfolgend in den Extraktionen im technischen Maßstab eingesetzt werden.

Die hinsichtlich der Verbesserung der Pilotanlage und Optimierung der Extraktion interessierenden Fragen lassen sich wie folgt formulieren:

- Wie wirkt sich eine Durchmischung des Extraktionsgutes auf die Ölausbeute auf?
- Wie effektiv ist eine ultraschallunterstützte Lösungsmittlextraktion?
- Welche Resultate werden durch Erhitzen des Lösungsmittels und Kreislauf-führung erzielt?
- Wieviel Extraktionszyklen sind zur vollständigen Entölung notwendig?

Dazu sollten entsprechend modellierte Extraktionssysteme im Labor getestet und mit parallel durchgeführten Versuchen im technischen Maßstab verglichen werden. Die erhaltenen Ergebnisse sollten bei der Optimierung der Anlage und des Verfahrens Berücksichtigung finden.

Der chemisch-analytische Teil des Vorhabens umfaßte die stoffliche Überwachung der recycelten KSS und den Vergleich mit dem Zustand der Ausgangsschmierstoffe. Bei diesen Untersuchungen sollten physikalisch-chemische Kenndaten ermittelt werden (z.B. Viskosität, Flammpunkt), die eine Aussage über den generellen Alterungszustand des KSS erlauben [21]. Um einen Überblick sowohl über die Grundölstruktur als auch das Vorliegen additiver Inhaltsstoffe zu erhalten, sollte die Infrarotspektrometrie eingesetzt werden. Deren Anwendung ist fester Bestandteil bei der Routineanalytik öliger Matrices, da zudem relativ schnell Informationen über einsetzende Alterungsprozesse oder eingetragene Fremddöle erhalten werden [22-25].

Eine detaillierte Erfassung der mit den Additivgemischen zugesetzten Einzelstoffe erfordert den Einsatz spurenanalytischer Verfahren. In Anlehnung an verschiedene Literaturquellen sollte in der vorliegenden Arbeit eine säulenchromatographische Abtrennung der Ölmatrix bzw. Anreicherung der interessierenden Verbindungen vorgenommen werden [26-29].

Die Untersuchungen sollten sich in erster Linie auf die Bestimmung schmierwirksamer und verschleißmindernder Zusätze in Form von Fettsäure- und Phosphorsäureestern, dem Antioxidant 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) sowie dem als Metall-desaktivator zugesetzten Methylbenzotriazol konzentrieren. Zur Quantifizierung dieser Inhaltsstoffe und Identifizierung von Fremdverbindungen war die Gaschromatographie (GC) gekoppelt mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) bzw. einer masselektiven Detektionseinheit (MS) vorgesehen. Mittels Headspace-GC und Ion

Trap Detector (ITD) sollten zusätzlich die Lösungsmittelgehalte bestimmt sowie die Veränderung der Anteile volatiler Substanzen beobachtet werden [30, 31].

Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Überwachung der Metallanreicherung im KSS durch ICP-OES-Meßtechnik. Die Schwermetallproblematik ist besonders hinsichtlich der Arbeitssicherheit von Relevanz. Etwa 38 % der Hauterkrankungen im Bereich der metallverarbeitenden Berufe sind kühlenschmierstoffbedingt und oft auf die Allergene Chrom, Cobalt und Nickel zurückzuführen [32, 33].

Umfangreiche Untersuchungsergebnisse zur Schwermetallanreicherung in nwmb KSS sind gegenwärtig nicht bekannt, vor allem, weil bei nwmb KSS kein so großes Ausmaß des Metallübergangs zu erwarten ist, wie bei wassermischbaren (wmb) KSS. Dennoch ist aufgrund der Haftung des Schmierstoffes an den Metallspänen und der Einwirkung der Extraktionsbedingungen auf die Phasen mit einer Dispersion bzw. dem Lösen einzelner Metalle im KSS zu rechnen. Ebenso ist eine Komplexierung mit Additivverbindungen nicht auszuschließen [34].

Natürlich spielt die Schwermetallfracht auch im Hinblick auf eine anstehende Entsorgung eine wichtige Rolle.

Die chemisch-analytische Überwachung der KSS-Qualität hatte zusammenfassend die Beantwortung folgenden Fragen zum Ziel:

- Werden durch die Extraktion Additive adsorptiv an den Spänen zurückgehalten?
- Welchen Einfluß hat eine mehrmalige Extraktion auf die KSS-Beschaffenheit?
- Wie wirkt sich eine länger dauernde Lagerung des Schleifschlammes auf das Extraktionsergebnis aus?
- Können native KSS durch die Extraktion unverändert zurückgewonnen werden?
- Beeinflussen die Werkzeug- und Werkstückmaterialien das Entölungsergebnis?
- Sind die extraktiv wiedergewonnenen KSS gegenüber den mit anderen Verfahren zurückgewonnenen KSS als qualitativ gleichwertig zu betrachten?

Des weiteren sollte im Rahmen der Arbeit auch das Extraktionsmittel analytisch überwacht werden. Es sollte untersucht werden, ob sich Öl und Additive im Verlauf mehrerer Extraktionen im Lösungsmittel anreichern, und es dadurch im KSS zur Additiv- ausmagerung bzw. zur Verschleppung kommt. Dabei stellt sich die Frage, ob das Extraktionsmittel ohne zusätzliche Aufreinigung im Kreislauf geführt werden kann.

2 Kühlschmierstoffe in der Metallbearbeitung

2.1 Anwendung und Marktsituation

2.1.1 Anforderungsprofil

Nachdem Kühlschmierstoffe lange Zeit bei der Fertigung als nebensächlich betrachtet wurden, besteht inzwischen die Erkenntnis, daß sie neben anderen Größen zu den maßgeblichen Einflußfaktoren im Bearbeitungsprozeß gehören (Abbildung 2.1).

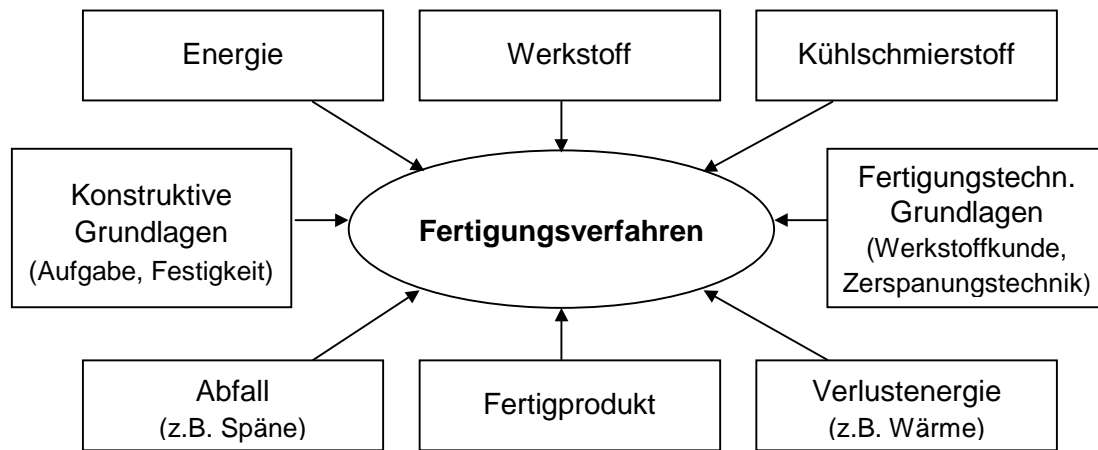


Abb. 2.1: Einflußgrößen des Fertigungsverfahrens [35]

Der richtige Einsatz von KSS rationalisiert den Arbeitsprozeß. So lassen sich Stillstandzeiten und Produktionsausfälle drastisch reduzieren, und es können erhebliche Energieeinsparungen verzeichnet werden. Neben der Herabsetzung des Werkzeugverschleißes bewirken Kühlschmierstoffe zudem eine höhere Oberflächengüte sowie eine bessere Maßhaltigkeit der hergestellten Werkstücke. Dabei treten je nach Anwendungsfall verschiedene Aufgaben in den Vordergrund [36-38]:

- Vermindern der Reibung zwischen Werkstück, Werkzeug und Span (Schmieren)
- Abführen der entstehenden Wärme (Kühlen)
- Abtransport der Späne und des Abriebs

Zur Erfüllung dieser Hauptaufgaben stehen verschiedenartige Medien zur Verfügung. Während beispielsweise Emulsionen sehr gut kühlen und gute Spantransporteigenschaften besitzen, zeichnen sich Öle durch hervorragende Schmierwirkung aus. Die bessere Kühlleistung wassermischbarer KSS ist durch den hohen Wasseranteil und die resultierenden günstigeren wärmephysikalischen Daten begründet (Tabelle 2.1).

Tab. 2.1: Ausgewählte physikalische Daten von Wasser und Mineralöl [38, 39]

Physikalische Daten	Mineralöl	Wasser
Spezifische Wärmekapazität [J/g·K]	ca. 1,9	ca. 4,2
Wärmeleitfähigkeit [W/m·K]	ca. 0,13	ca. 0,6
Verdampfungswärme [J/g]	ca. 210	ca. 2.260

Neben den genannten Primäraufgaben sind es in Abhängigkeit vom Fertigungsprozeß vielfältige weitere Anforderungen, denen der KSS über einen weiten Temperaturbereich und langen Zeitraum gerecht werden muß. So muß der KSS zusätzlich eine gute Benetz- und Haftbarkeit aufweisen. Er sollte chemisch neutral gegen die Werkstoffe sein oder sie vor Korrosion bewahren. Ebenso muß er eine abdichtende Wirkung besitzen und die Schmierstellen vor Schmutz- und Wasserzutritt schützen.

Des weiteren müssen sich moderne KSS durch eine gute Umweltverträglichkeit auszeichnen. Dabei spielen sowohl der Gesundheitsschutz von Kontaktpersonen, als auch die Entsorgungsproblematik eine Rolle. Umweltfreundliche Produkte und Risiken beim Umgang mit KSS werden in den Kap. 2.2.2 und 2.4.2 erläutert.

Die Sekundäraufgaben werden oft zu den bestimmenden Anforderungen im KSS-Einsatz. Kommt beispielsweise das Bedienungspersonal laufend mit wmb KSS in Kontakt, so muß ein besonders hautverträgliches Produkt eingesetzt werden. Dagegen kann eine automatisierte Anlage mit einem diesbezüglich weniger optimalen KSS arbeiten, der andere Vorteile aufweist. Auch kann z.B. auf eine hohe KSS-Stabilität verzichtet werden, wenn die Austragungsverluste und die damit verbundene Frischemulsionszugabe ohnehin sehr hoch sind [36]. Nicht selten ist folglich die Zusammensetzung der KSS als ein Kompromiß zwischen technischen Anforderungen und gesundheitlicher Verträglichkeit anzusehen.

2.1.2 Verbrauchszahlen

Der Gesamtschmierstoffverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland betrug 1996 nach Angaben des Bundesamtes für Wirtschaft 1.129.000 t. Davon entstammten ca. 582.000 t aus dem Einsatz von Kühlschmierstoffen, wobei ca. 40.600 t auf nicht-wassermischbare KSS und 542.000 t auf Emulsionen mit durchschnittlich 5 % Ölanteil entfielen (Abbildung 2.2).

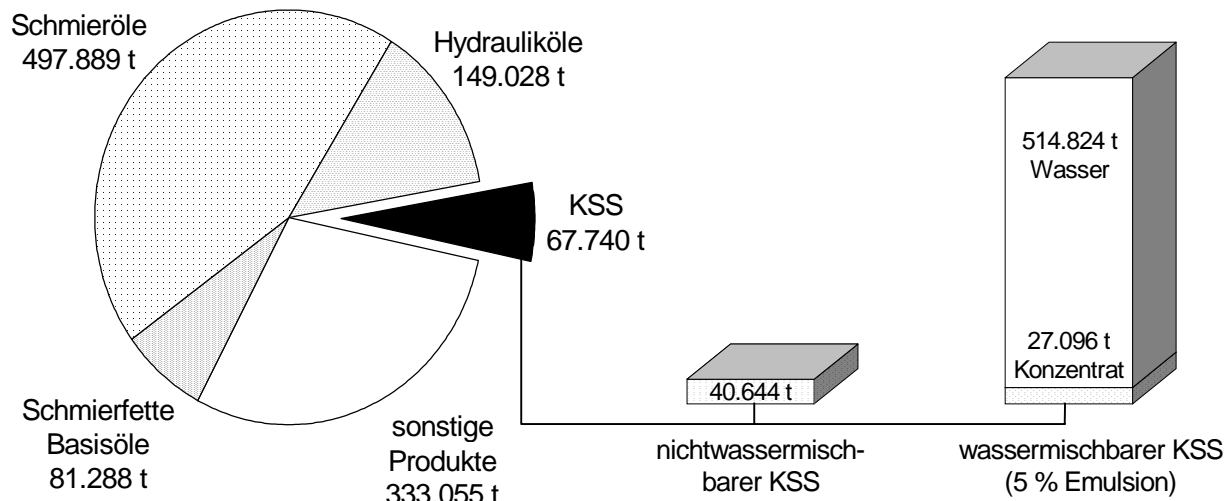


Abb. 2.2: KSS-Anteil in der Bundesrepublik Deutschland 1996 [40]

Insgesamt betrug das KSS-Aufkommen in den letzten Jahren mit durchschnittlich 85.000 t rund 7 % des Gesamtschmierstoffverbrauchs [2]. Aus den enthaltenen etwa 30.000 t wmb KSS werden pro Jahr ca. 700.000 t Emulsion hergestellt [39, 41, 42]. Ein Vergleich der von Müller (1988) aufgeführten Daten für die Jahre 1978 und 1986 zeigt, daß der KSS-Verbrauch bis 1986 deutlich zurückging (Abbildung 2.3) [43]. Die Gründe sind in technologischen Veränderungen (weniger Zerspanungsprozesse) und vor allem in der zunehmenden Bedeutung der Entsorgungskosten zu finden.

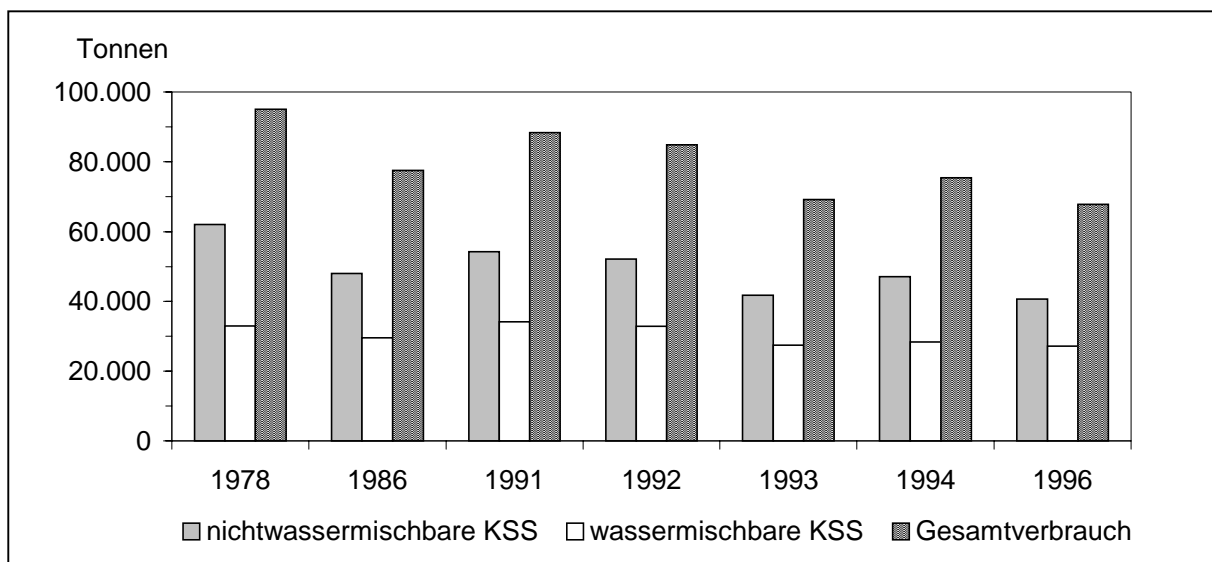


Abb. 2.3: KSS-Verbrauch in der BRD von 1978-1996 [39, 40, 43, 44]

Betrachtet man die Daten des KSS-Gesamtverbrauchs aus jüngerer Vergangenheit, so fällt auf, daß bis zum Jahr 1991 der Verbrauch wieder angestiegen ist. Auslöser hierfür ist sicher das Hinzukommen der neuen Bundesländer. Von 1991 bis 1996

sank der KSS-Verbrauch in der Bundesrepublik jedoch um 23 % (1994: konjunkturbedingte Schwankung). Im gleichen Zeitraum war auch der Gesamtschmierstoffabsatz um 8 % rückläufig (1991: 1.227.975 t, 1996: 1.129.000 t).

2.1.3 Kosten

Die durch Kühlschmierstoffe verursachten Kosten lassen sich in drei Gruppen unterteilen: Investitionen, Betriebskosten und zusätzliche Kosten. Auf die Investitions- und Betriebskosten entfallen die Ausgaben für die Produktionsanlage, die KSS-Versorgung und Zusatzeinrichtungen [40]. Die Kosten der KSS-Versorgung setzen sich wiederum zusammen aus den Anschaffungskosten, aus Kosten für den Ersatz durch Ausschleppung und Zuadditivierung, aber z.B. auch für die Reinigung ölverschmutzter Gebäudebereiche, für Personal, KSS-bedingte Produktionsausfälle und persönliche Schutzmaßnahmen. Der Anteil der KSS-Kosten an den Gesamtherstellkosten kann je nach Fertigungsstruktur bis zu 17 % betragen und damit ein Mehrfaches der Werkzeugkosten erreichen. In Abbildung 2.4 sind beispielhaft die Kosten einer zentralen KSS-Versorgung in der Automobilfertigung aufgeschlüsselt.

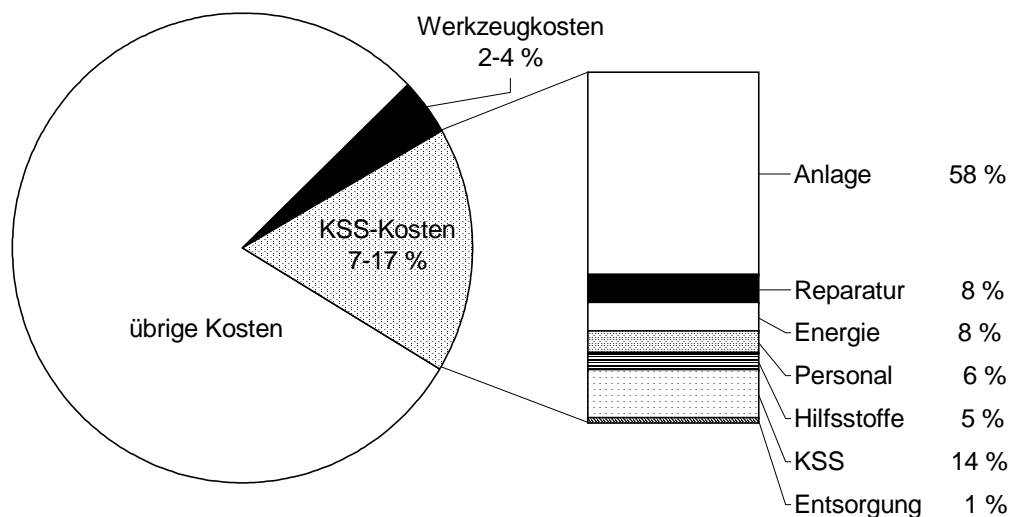


Abb. 2.4: Gesamte und anteilige Kosten beim KSS-Einsatz am Bsp. einer 200 m³ KSS-Zentralanlage für Transferstraßen in der Automobilindustrie [45]

Das Ausmaß der Kosten wird dabei weder durch die Bereitstellungs- noch durch die Entsorgungskosten determiniert. Vielmehr überwiegen die Investitionskosten für die Peripherie der Anlage. Durch den Einsatz aufwendiger KSS-Aufbereitungsanlagen,

die nur bei großen Schmierstoff-Durchsätzen wirtschaftlich arbeiten, steigen die Anlagekosten, während die Kosten für die Entsorgung niedrig gehalten werden. Abhängig vom KSS-Typ und den damit verbundenen Möglichkeiten zur Aufbereitung (Ultrafiltration der Emulsion) können die Entsorgungskosten beim Einsatz von Ölen steigen, so daß sich folgende Kostensätze ergeben [40, 46]:

innerbetriebliche KSS-Aufbereitung	10 - 130 DM/m ³
Entsorgung von wenig verunreinigtem KSS	150 - 800 DM/m ³
Entsorgung von stark verunreinigtem KSS (SAV)	bis 3.000 DM/m ³

Insgesamt betrachtet, kann die Höhe der KSS-Kosten im Einzelfall stark variieren. Entscheidend sind in erster Linie die Größe des Unternehmens (Zentral- oder Einzelanlage), die Fertigungsstruktur, die Geometrie des Bauteils und die Art der KSS-Versorgung (Öl, Emulsion, KSS-Zufuhr etc.).

2.1.4 Entwicklungstrends

Die Entwicklungstendenzen auf dem KSS-Markt werden geprägt durch Veränderungen der Produktionstechnologie und durch Nutzung innovativer Medien (Kap. 2.2.2). Aus technologischer Sicht sind die Bestrebungen, Kühlschmierstoffe effizient einzusetzen, nicht nur darauf ausgerichtet, durch geeignete Pflegemaßnahmen die Lebensdauer heraufzusetzen und damit die zur Entsorgung anstehende Schmierstoffmenge zu minimieren, sondern unter bestimmten Voraussetzungen gänzlich auf KSS zu verzichten bzw. die benötigte Menge drastisch zu reduzieren.

Forschungsschwerpunkte zur Umsetzung dieser Zielvorhaben sind die Trockenbearbeitung bzw. die Minder- oder Minimalmengenschmierung (MMS). Bei der Trockenbearbeitung entfallen sämtliche KSS-Funktionen, so daß höhere Anforderungen an die am Zerspanprozeß beteiligten Komponenten gestellt werden müssen. Die stärkeren Reibungs- und Adhäsionsvorgänge, die erhöhte Wärmemenge sowie der Verbleib heißer Späne werden in erster Linie durch Anpassung der Schneidstoffsubstrate und Beschichtungen ausgehalten [46-48]. Erfolgreich angewendet wird dieses Verfahren beim Zerspanen mit geometrisch bestimmter Schneide, vor allem beim Fräsen und Drehen.

Dort, wo eine Trockenbearbeitung nicht zu realisieren ist, z.B. bei hohen Anforderungen an die Genauigkeit der Bauteile oder ungenügenden Zerspanbarkeitseigen-

schaften der Werkstoffe, bietet die Minimalmengenschmierung eine Alternative [49, 50]. Das Prinzip basiert auf einer gezielten und niedrig dosierten Aufbringung eines speziellen Schmiermittels auf die Werkzeugschneide. Die MMS ist eine Verbrauchschmierung, d.h. Aufbereitung, Überwachung und Entsorgung des KSS entfallen. Während beim konventionellen KSS-Einsatz eine großflächige Überflutung der Wirkzone stattfindet und auf diese Weise z.B. in der Hochgeschwindigkeitsbearbeitung bis zu 200 L/min verbraucht werden, benötigt die MMS nur etwa 10-200 mL/h.

Da eine Verminderung des KSS-Einsatzes auch eine Reduzierung des Anfalls ölgiger Späne bedeutet, sind die genannten Verfahren mehrfach interessant. Allerdings ergeben sich gerade beim Zerspanen mit unbestimmter Schneide, aber z.B. auch beim Bohren, aufgrund prozeßbedingter Gegebenheiten (hohe Schnittgeschwindigkeiten, große Bohrtiefen etc.) Probleme bei der Umsetzung dieser Technologien. Derzeit ist es nicht möglich, bei diesen Bearbeitungsvorgängen auf KSS zu verzichten. Somit existiert auch keine Möglichkeit, das Schleifschlammaufkommen bei gleichem Produktionsniveau zu reduzieren. Insgesamt betrachtet, sind die Technologien Trockenbearbeitung und MMS erst in etwa 10 % aller Metallbearbeitungsfälle technisch realisierbar [51].

Zu 95 % technisch umsetzbar ist jedoch eine Umstellung von KSS-Emulsion auf Öl, z.B. auf biologisch leicht abbaubares Esteröl. Wie aus Tabelle 2.2 ersichtlich ist, besitzen Ester aufgrund ihrer Struktur einen wesentlich niedrigeren Verdampfungsverlust als Mineralöle, wodurch ein deutlich höherer Flammpunkt resultiert.

Tab. 2.2: Vergleich Esteröl und Mineralöl [51]

Charakteristika	Esteröl	Mineralöl
Wassergefährdungsklasse	0	2
Verdampfungsverlust [%]	20	85
Viskosität [mm ² /s]	5	5
Flammpunkt [°C]	180	135
Biologische Abbaubarkeit [%]	> 90	< 30

Zudem besitzen additivierte Mineralöle in der Regel nur die Wassergefährdungsklasse (WGK) 2, wohingegen ausgesuchte Esteröle auch WGK 0 erreichen können [13]. Eine Wirtschaftlichkeitsanalyse beider Produktgruppen zeigt für den Ester u.a.

Einsparungen bezüglich der Entsorgungs- und Nachfüllkosten sowie geringeren Pflegeaufwand und Maschinenstillstandzeiten auf. Diesen Vorteilen stehen Mehrkosten bei der Erstbefüllung gegenüber.

2.2 Chemische und stoffliche Charakterisierung

Kühlschmierstoffe werden nach DIN 51 385 definiert und sind grundsätzlich in nicht-wassermischbar und wassermischbar zu unterteilen (Abbildung 2.5).

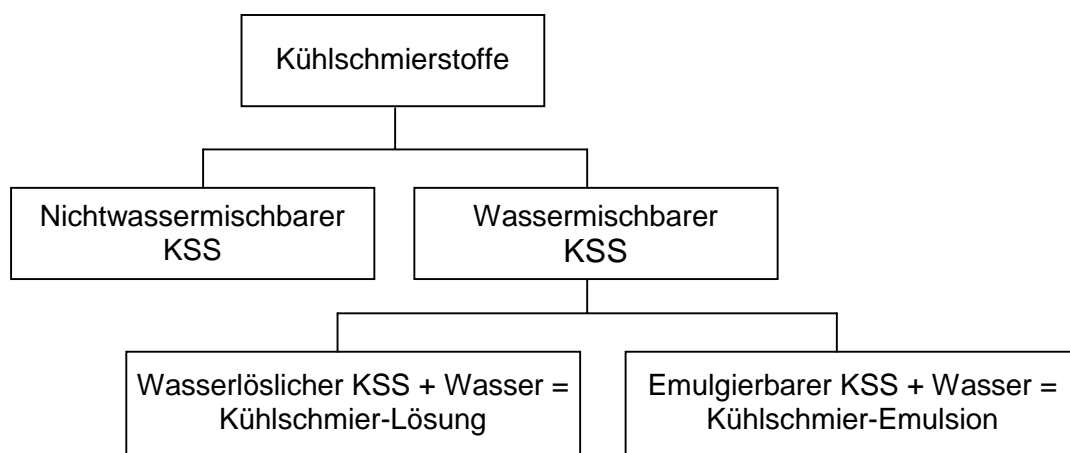


Abb. 2.5: Begriffliche Einteilung der KSS [52]

Bedingt durch die unterschiedlichen Basismedien und die spezifischen Anforderungen unterscheiden sich nichtwassermischbare und wassermischbare KSS in ihrer Zusammensetzung. Neben dem Mineralöl haben sich zahlreiche weitere Grundöle auf dem Schmierstoffmarkt etabliert, deren Entwicklung sich an den Anforderungen moderner Technologien, der verstärkten Forderung nach Umweltverträglichkeit und auch hinsichtlich der Schonung begrenzter natürlicher Ressourcen orientiert.

2.2.1 Mineralölbasierte KSS

Das Grundöl wird zu über 95 % aus Erdöl gewonnen und besteht zum überwiegenden Teil aus paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. In geringen Mengen sind Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff als Heteroatome enthalten. Grundsätzlich wird durch Zugabe von Additiven das Grundöl qualitativ aufgewer-

tet. Bestimmte Eigenschaften, wie Wärmeleitfähigkeit, Kompressibilität, Flüchtigkeit, Paraffinausscheidung etc. sind durch diese jedoch nicht positiv zu beeinflussen [53].

In Tabelle 2.3 sind die typischen Inhaltsmuster eines nwmb KSS und eines wmb KSS-Konzentrats aufgeführt. Je nach Bearbeitungsfall kann dabei der spezifische Aufbau des eingesetzten Schmierstoffs von der konventionellen Zusammensetzung abweichen.

Tab. 2.3: Konventionelle Zusammensetzung von KSS [42]

<u>Nichtwassermischbarer KSS</u>	<u>Wassermischbares KSS-Konzentrat</u>
Grundöl (> 80 %)	Grundöl (20-70 %)
Zerspanungs- und walzaktive Komponenten	Zerspanungs- und walzaktive Komponenten
Anti-Nebel-Wirkstoffe	Emulgatoren und Tenside
Antioxidantien	Lösungsvermittler
Korrosionsinhibitoren	Neutralisationsmittel
	Korrosionsinhibitoren
	Biozide und/oder bakteriostatische Zusätze
	Komplexbildner/ Hartwasserstabilisatoren
	Schauminhibitoren

Nichtwassermischbare mineralölbasierte KSS enthalten meist einen hohen Grundölanteil (80-98 %) aus aromatenarmen Mineral- oder Hydrocrackölen mit niedriger Verdampfungsneigung sowie Estern oder Polyolefinen. Als Additive spielen vor allem zerspanungs- und umformungsaktive Komponenten eine Rolle. In der Regel werden als sogenannte extrem pressure Zusätze (EP-Zusätze) organische Phosphor- oder Schwefelverbindungen bzw. als Schmierungsverbesserer hauptsächlich Fette und Ester eingesetzt (Kap. 2.3). Des weiteren finden sich in nwmb Produkten Anti-Nebel-Zusätze, Antioxidantien sowie vereinzelt Korrosionsinhibitoren. Gegenüber den wassermischbaren KSS zeichnen sich nichtwassermischbare KSS durch Gemischhomogenität, geringen Pflegeaufwand, hervorragende Schmier- und Druckaufnahmefähigkeit und geringere Additivierung aus.

Aufgrund der höheren Anforderungen an wassermischbare KSS, wie z.B. Resistenz gegen mikrobiellen Befall, Emulsionsstabilität, Hartwasserstabilität, Korrosionsschutz

etc., müssen meist mehr als zehn Additive zugesetzt werden, so daß ein wesentlich komplexerer Aufbau resultiert. Den Grundölen werden stets Emulgatoren und Tenside, Lösungsvermittler, Neutralisationsmittel, Korrosionsinhibitoren, Biozide und zerspanungsaktive Wirkstoffe zugesetzt. Die wmb KSS werden vom Hersteller als Konzentrat geliefert und je nach Bearbeitungsfall mit Wasser als 3-8 %ige Emulsion eingesetzt. Generell wird bei den wmb Produkten zwischen der konventionellen Emulsion (Mineralölgehalt > 40 %), dem semisynthetischen wmb KSS (Mineralölgehalt < 40 %) und der mineralölfreien KSS-Lösung unterschieden.

2.2.2 Umweltverträgliche KSS

Im November 1995 hat die Bundesregierung einen Bericht zum Einsatz biologisch schnell abbaubarer Schmierstoffe und Hydraulikflüssigkeiten vorgelegt, auf dessen Grundlage der Einsatz dieser Produkte und ihre Verwendung vorangebracht werden sollte [9]. Grundsätzlich kommen für dieses Vorhaben drei Stoffklassen in Frage: Natürliche Fettöle, Synthetische Ester und Polyalkylenglykole (PAG).

Natürliche Fettöle

Pflanzliche und tierische Fettöle stellen die am längsten bekannten Schmierstoffe dar. Bereits im vergangenen Jahrhundert wurden sie zu diesem Zweck eingesetzt. Heute sind sie eine wichtige Klasse von Zusatzstoffen, wobei ihre alleinige Anwendung als Schmiermittel wieder zunehmend an Bedeutung gewinnt. Auf dem Schmierstoffsektor finden als natürliche Pflanzenöle z.B. Rapsöl, Sonnenblumenöl, Palmöl und Sojaöl Verwendung. Nach Einschätzung des Umweltbundesamtes beträgt dabei das Marktpotential allein für Rapsölprodukte ca. 100.000–150.000 t pro Jahr [9]. Das aus den pflanzlichen Samen gewonnene Öl besteht im wesentlichen aus Glycerinestern höherer Fettsäuren (Abbildung 2.6).

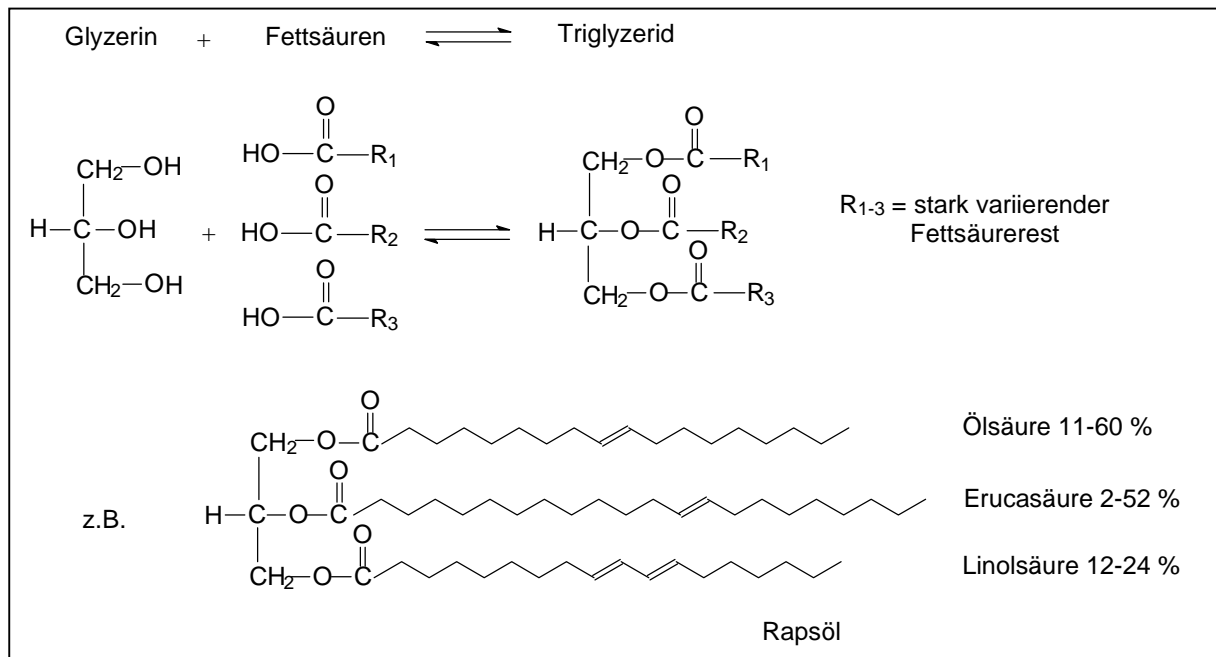


Abb. 2.6: Aufbau pflanzlicher Öle

Die in den ungesättigten Fettsäuren vorliegenden Doppelbindungen sind gegenüber Sauerstoff besonders reaktiv und damit leicht oxidierbar. Zudem kommt es wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Estergruppen leicht zu hydolytischen Spaltungen, die ebenso wie die Oxidierbarkeit (Alterung) unerwünscht sind. Diese Nachteile bewirken, daß sich der Einsatz der Triglyceride auf Bereiche mit kurzfristiger oder geringer Belastung (z.B. Hydraulikanlagen) oder auf Verwendung als Verlustschmierstoff beschränkt. Interessant für KSS-Anwender ist allerdings, daß durch intensive biotechnologische und gentechnische Forschungsarbeit die Fettsäuremuster der natürlichen Öle derart modifiziert werden können, daß die Stoffqualitäten steigen [54]. So wurden im Rapsöl der Linolensäuregehalt zugunsten der Linolsäure reduziert [55] bzw. die in Tierversuchen toxisch wirkende Erucasäure fast vollständig entfernt [56]. Damit konnten Alterungsbeständigkeit und gesundheitliche Unbedenklichkeit erhöht werden.

Pflanzenöle werden als Lebensmittel in WGK 0 eingestuft und zeichnen sich daneben durch gute Schmiereigenschaften aus. Die chemische Struktur der Glycerinester bewirkt einen hervorragenden Verschleißschutz, da die molekularen Bindungskräfte zwischen der Metalloberfläche und dem Ester erheblich höher sind als die reinen

Adhäsionskräfte, die zwischen einem Mineralöl und der Metalloberfläche wirken. Dadurch bleibt selbst bei hohen Belastungen ein tragfähiger Schmierfilm erhalten [57]. Bei einer vollständigen Abwägung der Alternative Pflanzenöl fallen auch zahlreiche kritische Punkte auf. Gebrauchte Pflanzenöle sind keine Altöle im Sinne der Altölverordnung. Einsatzbedingt enthalten sie meist Reste anderer Öle und müssen aufgrund mangelnder Aufbereitungsmöglichkeiten der Sonderabfallverbrennung zugeführt werden. Damit stehen sie auf der gleichen Entsorgungsstufe wie Mineralöle. Im Zusammenhang mit dem Rapsanbau führt Kalberlah (1992) den erhöhten Pestizideinsatz, das Auftreten von Gesundheitsschäden bei freilebendem Wild beim Anbau von entsprechend angepaßtem Raps sowie die trotz allem notwendige Additivierung als nachteilig an [7].

Synthetische Esteröle

Der Hauptvorteil der Syntheseöle ist ihr Aufbau aus definierten chemischen Verbindungen. Dadurch können sie optimal auf das entsprechende Anforderungsprofil zugeschnitten werden. Die industrielle Veresterung erfolgt durch Reaktion von Carbonsäuren und Alkoholen in Gegenwart von sauren Katalysatoren (NaHSO_4 , Phosphorsäure, p-Toluolsulfonsäure) unter destillativer Entfernung von Wasser (Mechanismus in [58]). Zur Reaktion kommen ausschließlich Alkohole mit primären OH-Gruppen. Deren Ester sind weitaus beständiger als die des Glycerins, da die Abspaltungsreaktionen stets beim sekundären Sauerstoffatom des Glycerins einsetzen.

Die Carbonsäure und der Alkohol können überwiegend bzw. anteilig natürlichen Ursprungs oder auch völlig synthetischer Herkunft sein. Abhängig von ihrem Aufbau sind sie unterschiedlich gut biologisch abbaubar. Ihre toxikologischen Eigenschaften sind denen der Pflanzenöle ähnlich, bezüglich ihrer Einsatzeignung bei tiefen und hohen Temperaturen übertreffen sie diese meist erheblich. An synthetischen Estern lassen sich Mono- und Diester, Polyolester, Komplexester und Telomerester¹ unterscheiden (Abbildung 2.7).

¹ Polymere mit niedrigem Polymerisationsgrad und definierten Endgruppen

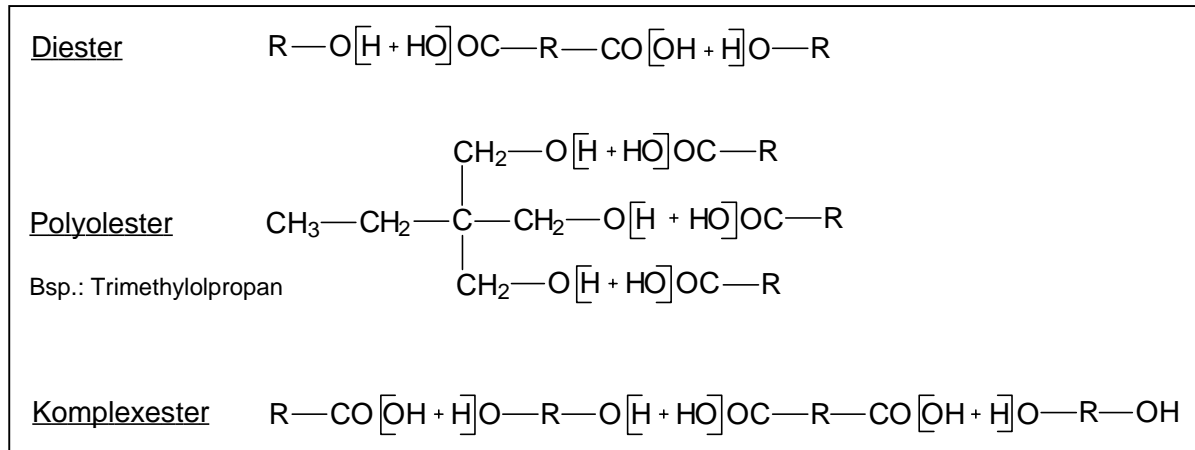


Abb. 2.7: Bildung einiger Estertypen

Diester werden durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Monoalkoholen oder aus Diolen mit Monocarbonsäuren gewonnen. Polyolester sind Reaktionsprodukte mehrwertiger Alkohole und Monocarbonsäuren. Die wichtigsten alkoholischen Komponenten sind Neopentylglykol, Trimethylolpropanol und Pentaerythriol. Bei der Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diolen verbleiben endständige OH-Gruppen, die erneut mit Mono- und Dicarbonsäuren reagieren können. Es bilden sich die Komplexester.

Mit Verlängerung der C-Kette sowohl der Alkohol- als auch der Säurekomponente steigt generell die Viskosität. Durch Kettenverzweigung, z.B. Isoalkohol mit Dicarbonsäuren, werden niedrigere Festpunkte erzielt, jedoch der Viskositätsindex (VI) gegenüber unverzweigten Estern verschlechtert. Diolester unterscheiden sich in der Viskosität nur unwesentlich von den Estern entsprechender Carbonsäuren. Polyolester gleicher C-Zahl haben vergleichbare Viskositäten und Kälteeigenschaften.

Auf Vorteile der Ester gegenüber Mineralölen wurde bereits in Kap. 2.1.4 eingegangen. Besonders hervorzuheben sind ihre hohen Einsatztemperaturen. Während Mineralöle im Dauereinsatz auf Temperaturen von 90–120 °C bzw. kurzzeitig 130–150 °C begrenzt sind, können Diester dauernd bis 180 °C und kurzzeitig bis 230 °C eingesetzt werden. Die maximalen Einsatztemperaturen der Polyolester liegen bei 240 °C bzw. bei Sauerstoffausschluß bei 300 °C [10, 18, 58]. Die Unterschiede in der thermischen Stabilität sind strukturbedingt [11]. Sind am β-Kohlenstoffatom des Alkohols Wasserstoffatome vorhanden, so kann zwischen dem Estercarbonyl und dem Wasserstoff eine Resonanzbrückenbildung auftreten. Diese zerfällt anschließend unter Bildung von Olefinen und Carbonsäuren (Abbildung 2.8). Sind die Wasserstoffe

am β -Kohlenstoff jedoch substituiert, kann dieser Mechanismus nicht ablaufen. Sterisch gehinderte Ester sind dadurch thermisch stabiler und zersetzen sich vermutlich über einen Radikalkettenprozeß.

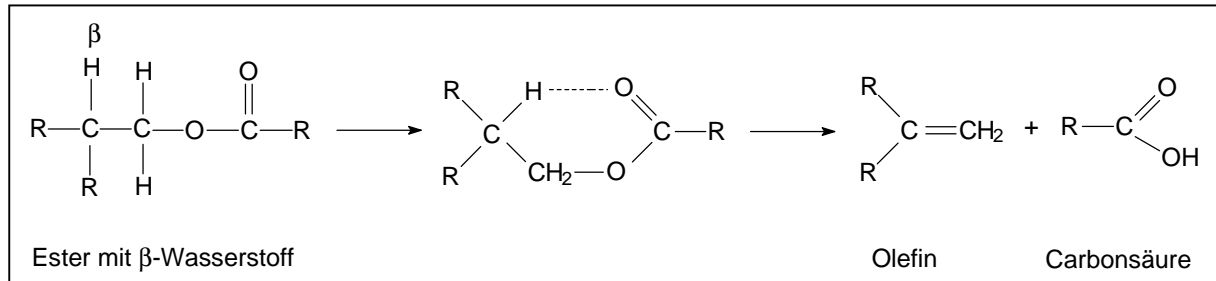


Abb. 2.8: Thermische Zersetzung der Ester

Gemäß einer Gleichgewichtsreaktion kann in Gegenwart von Wasser eine Zersetzung der Ester unter Bildung von Säure und Alkohol erfolgen. Je nach C-Zahl der Säure kann diese zusammen mit dem Wasser Korrosion auslösen, so daß ggf. entsprechende Inhibitoren den Esterölen zugesetzt werden müssen. Aufgrund ihrer linearen Struktur sind Mono-, Di- und Polyolester leichter biologisch abbaubar als Mineralöle. Allerdings nimmt diese Eigenschaft mit zunehmender Verkürzung und Verzweigung der Molekülstruktur der Carbonsäureester ab. Schmierungstechnisch sind sie den Mineralölen überlegen und finden sowohl als Basisöle als auch als Additive in KSS-Formulierungen Verwendung. Zudem zeichnen sie sich durch hervorragende Viskositäts- und Emissionseigenschaften aus.

Polyalkylenglykole (PAG)

Als Polyalkylenglykole werden im allgemeinen Polymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid oder Alkylethern bezeichnet, deren Bildung in Abbildung 2.9 dargestellt ist. Zunächst werden die Ausgangsmaterialien, z.B. Ethylen oder ein Ethylenderivat, epoxidiert. Es folgt die basenkatalysierte Polymerisation des cyclischen Ethers mit einem Alkohol bzw. einer anderen Verbindung mit aktiven Hydroxidgruppen unter Bildung langkettiger aliphatischer Polyether.

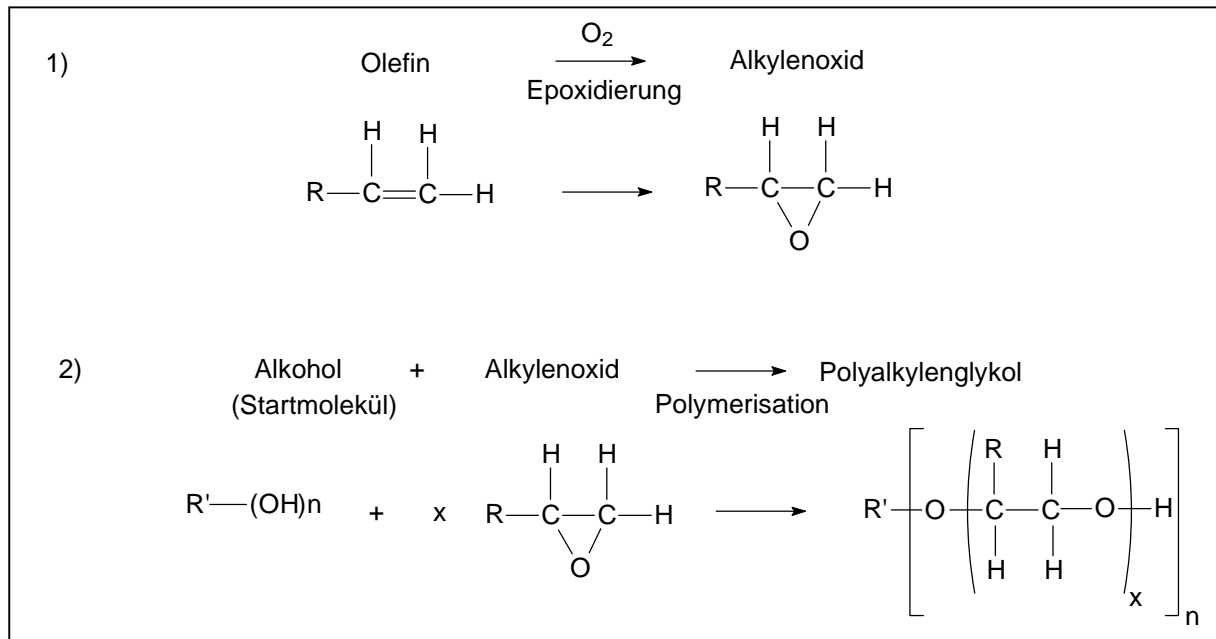


Abb. 2.9: Darstellung von Polyalkylenglykolen

PAG-Schmierstoffe können in allen gewünschten Viskositätsstufen erzeugt werden (8-19.500 mm²/s) und besitzen ein ausgezeichnetes Viskositäts-Temperatur (VT)-Verhalten sowie eine hohe Belastbarkeit [59].

Polyethylenglykole (PEG) sind sehr gut biologisch abbaubar und erfüllen, versetzt mit lebensmittelverträglichen Additiven, sogar die Anforderungen der Nahrungsmittelindustrie, so daß sie hier in schmierstoffverbrauchenden Bereichen eingesetzt werden. Die gute Wasserlöslichkeit dieser Stoffklasse wird trotz WGK 0 zunehmend als Nachteil angesehen. So könnte z.B. Regenwasser ausgetretene PAG-Öle in kürzester Zeit durch die biologisch aktive Bodenschicht in biologisch tote Bereiche ausschwemmen, wo die gute biologische Abbaubarkeit nutzlos wäre. In stehenden Gewässern dagegen kann durch die Vermischung mit Wasser eine rasche Vermehrung von Mikroorganismen auftreten. Durch deren Sauerstoffbedarf kann es zu einer Sauerstoffabnahme im Gewässer kommen, die schlimmstenfalls zu einer Schädigung bzw. dem Aussterben aquatischer Organismen führen kann [60, 61].

In Tabelle 2.4 sind zusammenfassend wesentliche chemisch-physikalischen Eigenschaften von biologisch abbaubaren Grundölen und Mineralölen gegenübergestellt.

Tab. 2.4: Vergleich biologisch abbaubarer Grundöle mit Mineralöl [59, 61-63]

Eigenschaft	Mineralöl	natives Öl	synth. Ester	PAG
Dichte [20 °C, g/cm ³]	0,88	0,94	0,93	1,1
Viskositätsindex ¹	100	100 - 250	120 - 220	100 - 200
Pourpoint [°C] ²	-15	-20 bis +10	-60 bis -20	-40 bis +20
Wassergefährdungsklasse	2-3	0	0-1	0-1
Biologische Abbaubarkeit ³	10 - 30 %	70 - 100 %	10 - 100 %	10 - 100 %
Wasserlöslichkeit	nicht mischbar	nicht mischbar	nicht mischbar	sehr gut - schlecht
Mineralölmischbarkeit	-	gut	gut	nicht mischbar
Additivlöslichkeit	sehr gut	gut	sehr gut	mäßig
Alterungsstabilität	gut	mäßig	gut	gut
Hydrolysestabilität	gut	schlecht	mäßig	-
Schmiereigenschaft	gut	sehr gut	sehr gut	gut
Materialpassivität	gut	gut - mäßig	gut - schlecht	gut - schlecht
Kosten	niedrig	mittel	mittel	mittel

2.3 Additive für Kühlschmierstoffe

2.3.1 Überblick

Additive sind überwiegend synthetische Wirkstoffe, die den Grundölen zugemischt werden, um Eigenschaften zu erzielen, die die Basisflüssigkeiten von Natur aus nicht oder nicht in ausreichendem Maße besitzen, bzw. um unerwünschte Eigenschaften zu unterdrücken. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) hat in Zusammenarbeit mit dem VSI, dem Verband der KSS-Hersteller, eine Liste fast aller gegenwärtig eingesetzter Kühlschmierstoff-Komponenten erstellt. Diese Liste umfaßt 32 Stoffklassen mit mehr als 200 Einzelkomponenten, Komponentengruppen oder Stoffgemischen [64a].

Tabelle 2.5 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Additivtypen, ihre bekanntesten Vertreter sowie deren Wirkungsweisen.

¹ Erklärung siehe S. 31

² Der Pourpoint (auch Stockpunkt) ist die niedrigste Temperatur, bei der das Öl gerade noch fließt und somit ein Maß für das Fließverhalten des Öls bei tiefen Temperaturen.

³ nach Testverfahren CEC L-33-T-82, das die Abnahme des extrahierbaren organischen Anteils nach 21 Tagen durch IR-spektrometrische C-H-Bestimmung angibt [%Abnahme/21d]

Tab. 2.5: Wichtige Additive [18, 63]

Wirkstoff	chem. Verbindung	Verwendung	Wirkmechanismus
Detergentien	normale oder basische Ca-, Ba-, Mg-Sulfonate, -Phenate -Phosphonate	Verringerung/Verhinderung von Ablagerungen bei hohen Temperaturen	Einfluß auf Lack- und Schlamm-bildung durch Reaktion mit den Oxidationsprodukten, Bildung lipophiler oder im Öl suspendierter Produkte
Dispersant-Wirkstoffe	Polymere, z.B. N-haltige Polymethacrylate, Succinimide, Succinatester, hochmolekulare Amine und Amide	Verhinderung/Verzögerung der Entstehung und Ablagerung von Schlamm bei niedrigen Temperaturen	Durch hohe Affinität zu Verunreinigungen werden diese mit öllöslichen Molekülen umhüllt und eine Agglomeration unterbunden.
Pourpoint-Erniedriger	paraffinalkylierte Naphthalene und Phenole, Polymethacrylate	Verbesserung des Tieftemperatur-Fließverhaltens	Verhinderung der Agglomeration der Paraffinkristalle durch Umhüllung
Viskositätsindex (VI)-Verbesserer	Polyisobutylene, Polymethacrylate, Polyacrylate, Ethylen-Propylen, Styrol-Maleinsäure-ester-Copolymere, hydrogenierte Styrol-Butadien-Copolymere	Herabsetzen der Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur	Polymermoleküle sind im kalten Öl (schlechtes Lösemittel) stark verknäult und vergrößern im warmen Öl (gutes LM) ihr Volumen durch Entknäulung. Es resultiert eine Eindickung des Öls.
Schaum-inhibitoren	Siliconpolymere, Tributylphosphat	Verhindern der Entstehung von stabilem Schaum	Herabsetzen der Grenzflächen-spannung durch Angriff auf den jede Luftblase umgebenden Ölfilm, Dadurch fließen Bläschen zusammen und steigen an die Oberfläche.
Haftverbesserer	Seifen, Polyisobutylene, Polyacrylat-Polymere	Erhöhung des Haftvermögens des Öls	Durch zähe und klebrige Konsistenz wird Viskosität des Öls erhöht.
Bakterizide	Phenole, Chlorverbindungen, Formaldehydderivate	Erhöhung der Emulsionsstabilität	Einschränkung des Wachstums von Mikroorganismen
Emulgatoren	Natriumsalze der Sulfonsäure u.a. organischer Säuren, gefettete Aminsalze	Emulgieren von Öl in Wasser	Herabsetzen der Grenzflächen-spannung durch Adsorption in der Öl/Wasser-Grenzfläche, Dispergieren von Flüssigkeiten
Oxidations-inhibitoren	Sterisch gehinderte Phenole, Amine, organische Sulfide, Zinkdithiophosphate	Minimierung der Bildung harz-, lack-, schlamm-, säure- und polymerartiger Verbindungen	Beenden der Oxidationskettenreaktion durch Abfangen organischer Peroxide, Herabsetzen der Säurebildung durch reduzierte Sauerstoffaufnahme des Öl, Verhinderung katalytischer Reaktionen
Korrosions-inhibitoren	Zinkdithiophosphate, geschwefelte Olefine und Terpene, phosphorierte, geschwefelte Terpene	Schutz von Lager- und anderen Metalloberflächen gegen Korrosion	Wirkung als Antikatalysatoren, Bildung von Schutzfilmen auf Metalloberflächen gegen den Angriff von Säuren und Peroxide

Wirkstoff	chem. Verbindung	Verwendung	Wirkmechanismus
Rost-inhibitoren	Aminphosphate, Na-, Ca- und Mg-Sulfate, Alkylsuccinsäuren, Fettsäuren	Schutz von eisenhaltigen Metalloberflächen gegen Korrosion	Polare Moleküle werden bevorzugt auf Metalloberflächen adsorbiert und bilden Barrieren gegen Wasser. Neutralisation von Säuren
Metalldesaktivatoren	Triarylphosphite, Schwefelverbindungen, Diamine, Dimercaptan-Thiadiazol-Derivate	Unterbindung des katalytischen Einflusses auf Oxidation und Korrosion	Ein adsorbtiv gebundener Schutzfilm unterbindet den Kontakt zwischen dem Grundmetall und den korrosiven Substanzen
Verschleißschutz (Anti-Wear)	Zinkdialkyldithiophosphate, Trikresylphosphate	Herabsetzen des Verschleißes im Mischreibungsgebiet	Durch Reaktion mit den Metalloberflächen entstehen Schichten, die plastisch deformierbar sind.
Freßschutzwerkstoffe (Extreme Pressure)	Geschwefelte Fette und Olefine, Chlorkohlenwasserstoffe, Bleisalze organischer Säuren, Aminphosphate	Verhinderung von Mikroverschweißungen zwischen den Metalloberflächen bei hohen Drücken und Temperaturen	Durch Reaktion mit den Metalloberflächen entstehen neue Verbindungen mit niedrigerer Scherfestigkeit als das Grundmetall. Ständiges Abscheren und Neubilden
Reibwert-Veränderer (Friction Modifier)	Fettsäuren, Gefettete Amine, Festschmierstoffe	Verringerung des Reibungskoeffizienten	Hochpolare Moleküle werden auf der Metalloberfläche adsorbiert und trennen die Oberflächen.

2.3.2 Wirkmechanismen und typische Vertreter

Im Hinblick auf die in dieser Arbeit untersuchten Schmierstoffe wird im folgenden auf Struktur und Wirkungsmechanismen der in erster Linie für nichtwassermischbare KSS relevanten Additive eingegangen: Reibwert-Veränderer, Verschleißschutz-Zusätze, Antioxidantien und Metalldesaktivatoren sowie Viskositätsindex-Verbesserer.

Reibwert-Veränderer (Friction Modifier)

In Abhängigkeit von den Kontaktflächen, der Schmierstoffviskosität (ν), der Belastung und der Geschwindigkeit werden verschiedene Reibungs- bzw. Schmierzustände durchlaufen, die durch die sog. Stribeck-Kurve veranschaulicht werden. In Abbildung 2.10 ist zu erkennen, daß eine Steigerung der Last (P) oder eine Abnahme der Drehzahl (N) zum metallischen Kontakt der Gleitpartner führt, der verbunden ist mit einem Anstieg des Reibungskoeffizienten [16, 65].

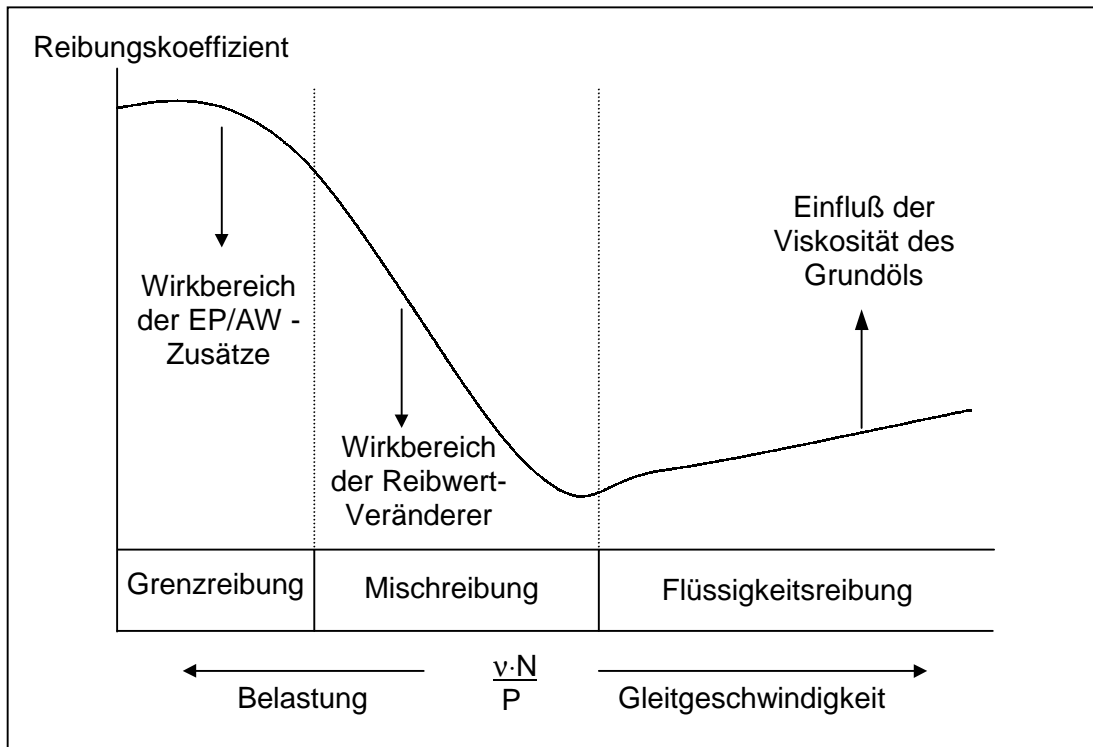


Abb. 2.10: Stribeck-Kurve und Wirkungsbereich der Reibwert-Veränderer und EP/AW-Zusätze [18]

Der aus der Reibungswärme resultierende Temperaturanstieg bewirkt einen Viskositätsabfall des Schmieröls und damit eine Einschränkung der Filmbildung und des Lasttragungsvermögens. Unter diesen Bedingungen findet der in Abbildung 2.11 schematisch dargestellte Übergang von der *hydrodynamischen Schmierung* zum Stadium der *Mischreibung* und schließlich zur *Grenzreibung* statt, bei der es im Extremfall zur metallischen Berührung kommt.

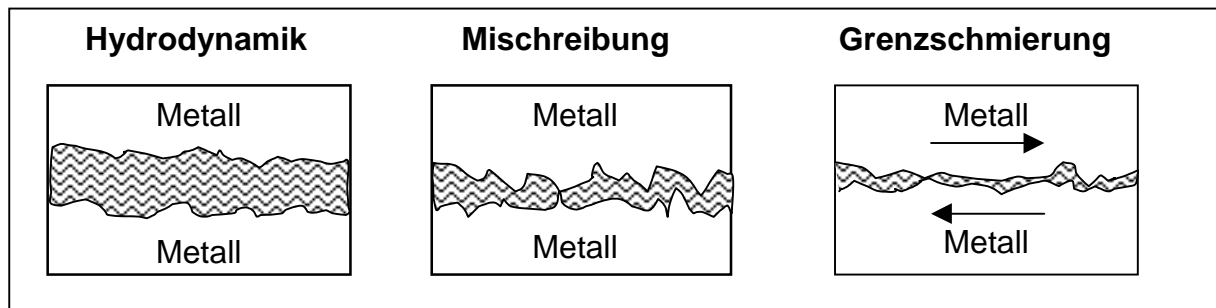


Abb. 2.11: Stadien des Schmierprozesses ( Ölfilm)

Reibwert-Veränderer erniedrigen den Anteil der Festkörperreibung im Gebiet der Mischreibung. Daß sie somit bereits unter gängigen Betriebsbedingungen einen Effekt zeigen, unterscheidet sie von den EP/AW-Zusätzen, die unter Grenzreibungsbedingungen wirken (s.u.).

Die Reibwert-Veränderer können auf mechanische oder chemische Weise wirken. Im ersten Fall werden sie als Festschmierstoffe (MoS_2 , Graphit, Polymere) in fein verteilter oder kolloidaler Form in das Schmiermittel eingebacht. Im zweiten Fall werden polare, öllösliche Moleküle eingesetzt, die an der Festkörperoberfläche der Reibpartner adsorbiert werden. Zur Bildung der leicht gegeneinander verschiebbaren Adsorptionsschichten werden vor allem langkettige Carbonsäuren, Ester, Ether, Alkohole, Amine, Amide und Imide eingesetzt. Deren polare Gruppen richten sich im Reibkontakt an der Oberfläche aus und bilden einen zusätzlichen Film, der bei Versagen des Ölfilms eine direkte Berührung der Festkörper verhindert.

Auf der anderen Seite gibt es Vertreter dieser Wirkstoffklasse, dazu gehören gesättigte Fettsäuren, Phosphor- und Thiophosphorsäureester, Xanthogenate und weitere S- und O-Verbindungen, die unter Bildung reibungsmindernder Schichten chemisch reagieren, d.h. keine Adsorptions-, sondern Reaktionsschichten ausbilden [66].

Hochdruck (Extreme-Pressure)- und Verschleißschutz (Anti-Wear)-Zusätze

Hochdruck- und Verschleißschutz (EP/AW)-Zusätze werden überwiegend im Gebiet der Grenzreibung (s.o.), d.h. bei extremen Belastungen und hohen Flächendrücken gefordert. Eine Unterscheidung der Zusätze kann über ihre Wirksamkeit erfolgen. Die EP-Additive benötigen oft hohe Aktivierungstemperaturen und Drücke, wirken also unter Hochlast-Bedingungen, während AW-Additive auf milde Bedingungen ansprechen. In der Regel werden sie als eine Wirkstoffklasse betrachtet. Mildere EP/AW-Zusätze werden zunächst physikalisch adsorbiert und bilden erst bei Belastung chemische Reaktionsschichten aus. Diese besitzen eine niedrigere Scherfestigkeit als das reine Metall, so daß ein Verschweißen (sog. „Fressen“) der Berührungsflächen vermieden wird. Sehr reaktive EP/AW-Additive erzeugen bereits vor Erreichen extremer Temperaturen reaktive Schichten und bilden dann während der Höchstbelastung die abgeriebenen Reaktionsschichten nach. In Abbildung 2.12 ist der Wirkmechanismus dargestellt.

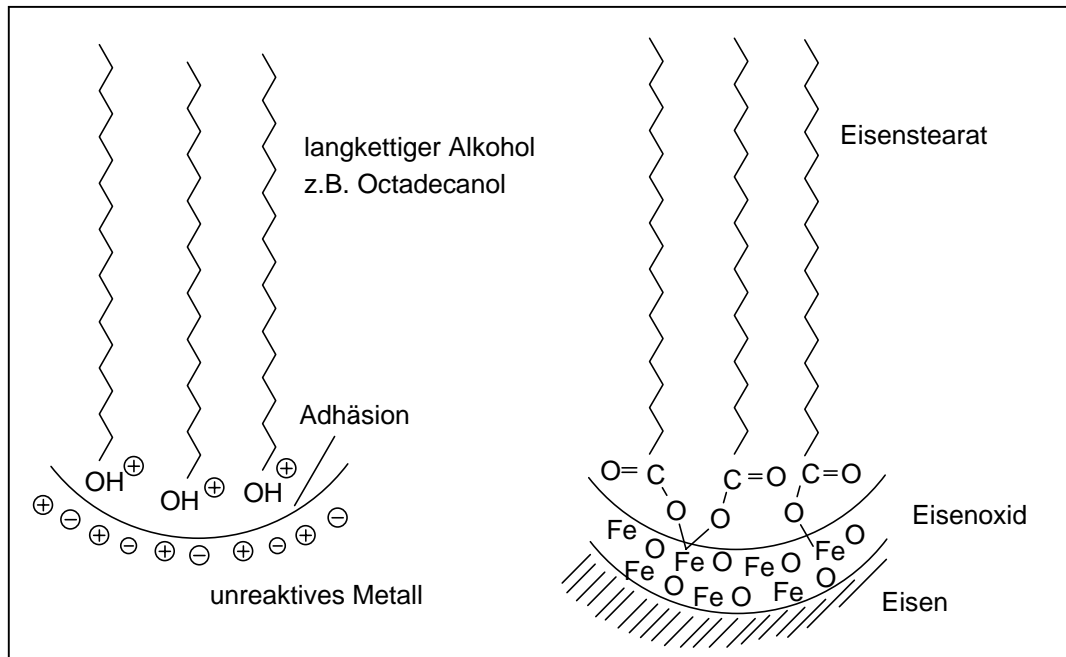


Abb. 2.12: Adsorption und Chemisorption von EP/AW-Zusätzen [65, 67]

Die wichtigsten Vertreter der aschebildenden EP/AW-Zusätze sind die Zinkdialkyldithiophosphate (ZDP), die auch Oxidations- und Korrosionsschutz bieten. Ihr Lasttragungsvermögen wird durch drei chemische Zerfallsreaktionen beeinflusst: Oxidation, thermische Zersetzung und Hydrolyse, deren Mechanismen ausführlich durch von Eberan-Eberhorst et al. (1994) beschrieben werden [68]. Die Art und Menge der gebildeten Produkte sowie die bevorzugten Zersetzungsmechanismen sind abhängig vom eingesetzten ZDP und eine Funktion der enthaltenen organischen Gruppen bzw. des anwesenden Sauerstoffs.

Relativ einfach ist der Wirkmechanismus der aschefreien EP/AW-Additive, die hauptsächlich aus Phosphor- bzw. Phosphor-Schwefel- und geschwefelten Verbindungen bestehen. Verschleißinhibitoren auf Phosphorbasis sind entweder neutrale Phosphorester, Aminphosphate oder Phosphite. Während sich z.B. das Trikresylphosphat durch besonders hohe Adsorptionsfähigkeit und Reaktionsschichtbildung an Metalloberflächen auszeichnet, besitzen die aminischen Verbindungen zusätzlich Korrosionsschutzeigenschaften [67]. Der Einbau von Schwefel, z.B. zu Phosphorthionaten oder Dithiophosphaten, führt meist zu einer hydrolytischen Stabilisierung der Ausgangsmoleküle und erhöhter Lasttragefähigkeit. Allerdings muß als Nebeneffekt oft ein geringerer Reibungskoeffizient in Kauf genommen werden. Die geschwefelten Verbindungen werden heute vor allem durch geschwefelte Olefine, Terpene und Fettsäureester repräsentiert. Die Ester weisen zusätzlich eine sehr gute Schmier-

filmstabilität auf und wurden lange Zeit durch geschwefeltes Sperröl vertreten. Des-
sen Monoesterstruktur führt zu ausgezeichneten Eigenschaften hinsichtlich thermi-
scher und oxidativer Beständigkeit und zu einem sehr guten Reibungsverhalten. Aus
Gründen des Tierschutzes wird es heute zunehmend durch ungesättigte pflanzliche
Öle und Fettsäuremethylester verdrängt [67]. Abbildung 2.13 zeigt die Strukturen der
wichtigsten Verschleißinhibitoren.

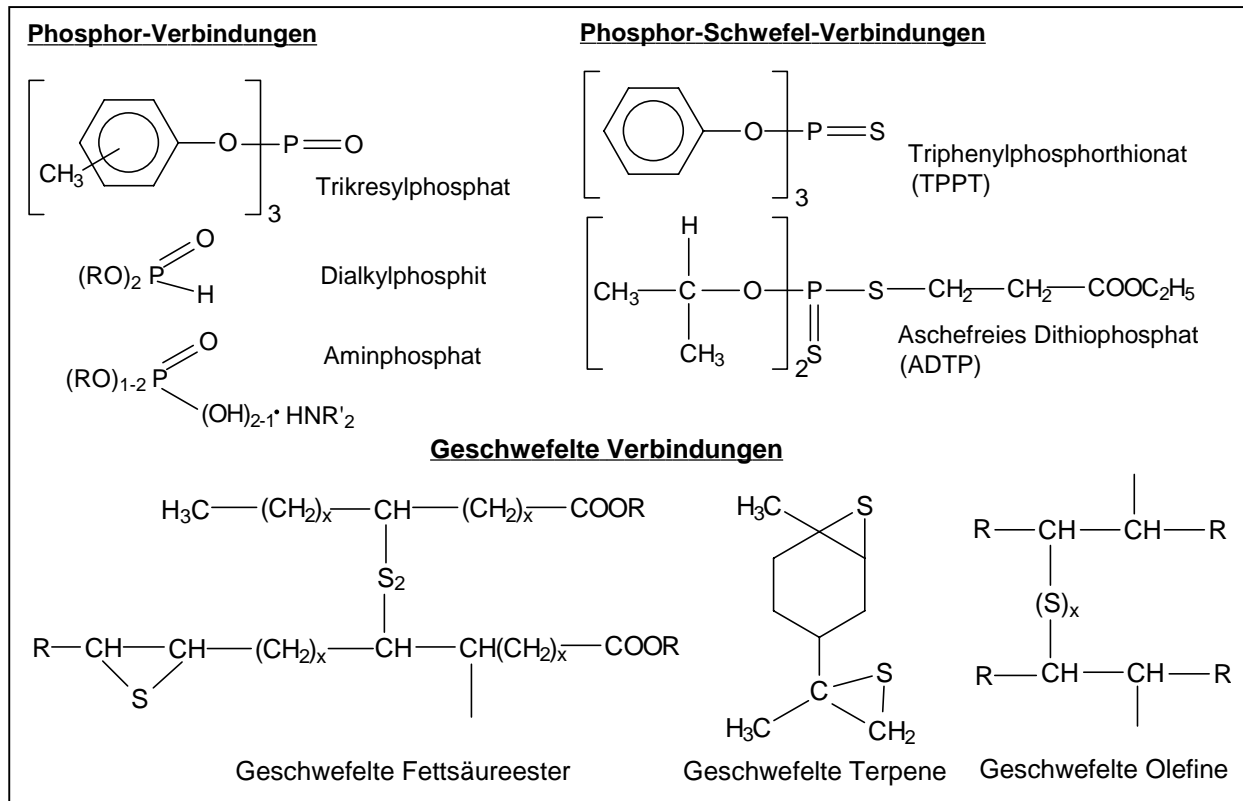


Abb. 2.13: Verschleißinhibitoren auf Phosphor- und Schwefelbasis

Antioxidantien

Der als Autoxidation bezeichnete Prozeß der Schmierstoffalterung beruht auf einem Radikalkettenmechanismus, der durch Aufnahme von Wärme, UV-Licht und mechanischer Belastung oder durch die katalytische Wirkung von Kupferionen eingeleitet wird (Abbildung 2.14). Danach folgen die Grundreaktionen der Kettenfortpflanzung, wobei die Alkylradikale und Peroxiradikale die Kettenträger darstellen. Die Konzentration der Peroxiradikale überwiegt bei hohem Sauerstoffangebot meist die der Alkylradikale, da ihre Bildung sehr schnell abläuft. Die Schlüsselreaktion der Kettenverzweigung, der monomolekulare Zerfall der Hydroperoxide, wird erst bei Tempera-

turen über 150 °C relevant, da eine hohe Aktivierungsenergie erforderlich ist. Metallionen, insbesondere die Redoxpaare $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, können diese Reaktion jedoch beträchtlich katalysieren [69].

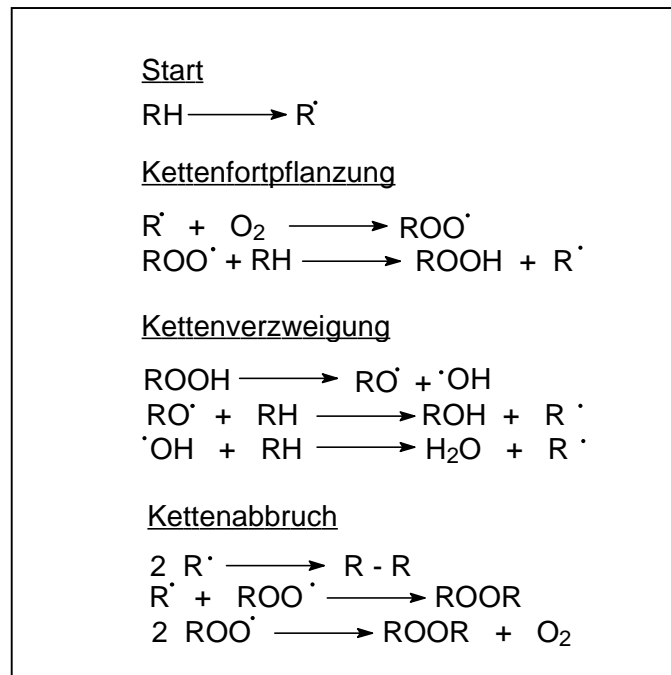


Abb. 2.14: Autoxidationsmechanismus

Oxidationsinhibitoren greifen in den Alterungsprozeß ein, indem sie entweder als Radikalfänger (primäre Antioxidantien) oder als Hydroperoxidzersetzer (sekundäre Antioxidantien) wirken. Primäre Antioxidantien sind meist sterisch gehinderte Phenole oder sekundäre aromatische Amine. Ihre Reaktionsweise wird anhand des 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenols (BHT) aus Abbildung 2.15 ersichtlich.

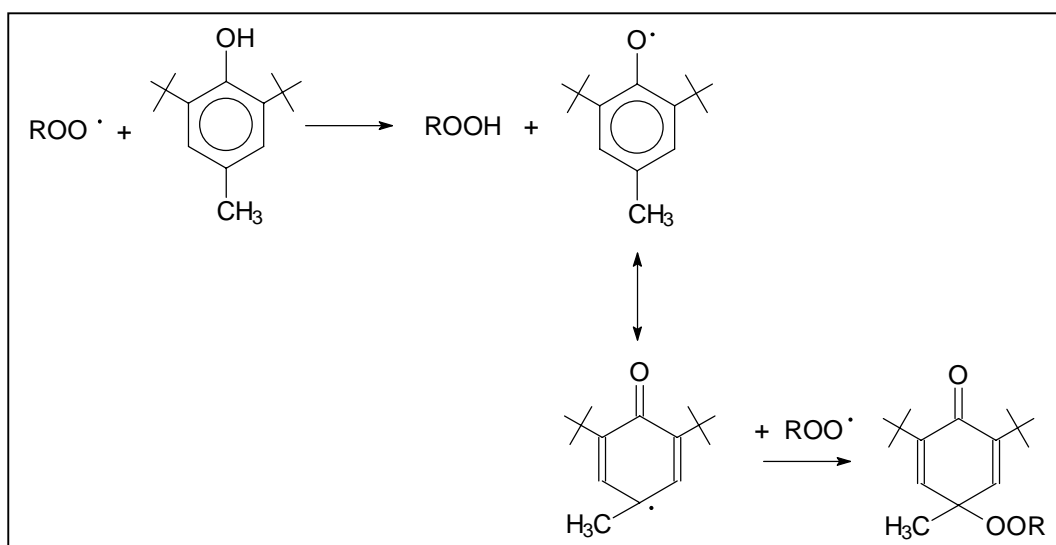


Abb. 2.15: Wirkmechanismus sterisch gehinderter Phenole [27, 69]

Fast alle phenolischen Radikalfänger enthalten neben den beiden tertiären Butylgruppen in ortho-Position entweder eine Alkylgruppe oder einen anderen Substituenten in para-Position. Der wichtigste Vertreter, das BHT, besitzt als Niedertemperaturinhibitor bis etwa 100 °C universelle Anwendbarkeit. Bei Temperaturen über 100 °C werden bevorzugt Bis-Phenole eingesetzt. Der bekannteste Vertreter ist das 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-*tert*-butylphenol). Im Temperaturbereich oberhalb 175 °C beherrschen aminische Antioxidantien den Schmierstoffmarkt, hier vor allem die dialkylierten Diarylamine. Die Strukturen bedeutsamer Radikalfänger zeigt Abbildung 2.16.

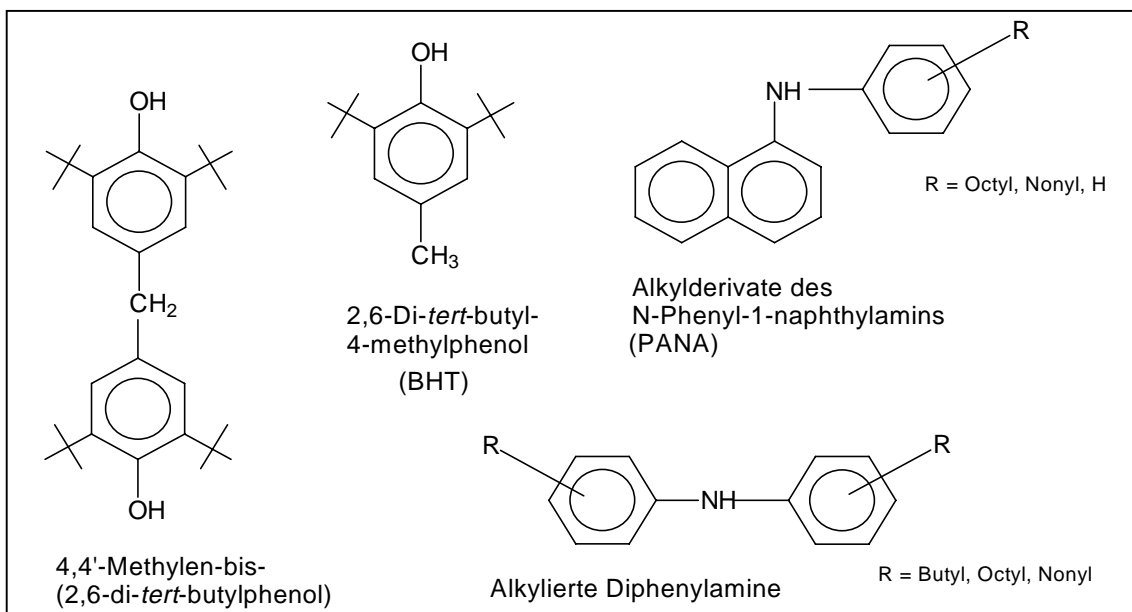


Abb. 2.16: Vertreter der primären Antioxidantien

Anders als die Radikalfänger wirken die Hydroperoxidzersetzer, die unter Oxidation ihres Moleküls mit den Hydroperoxiden reagieren. Meist enthalten sie Schwefel und/oder Phosphor in niedrigen Wertigkeitsstufen. So kommen vor allem Phosphite und Thioether zum Einsatz (Abbildung 2.17). Der verbreitetste Vertreter ist das Zinkdialkyldithiophosphat, dessen thermischen und hydrolytischen Zersetzungsprodukte genauso wirksam sind, wie die unzersetzte Ausgangsverbindung.

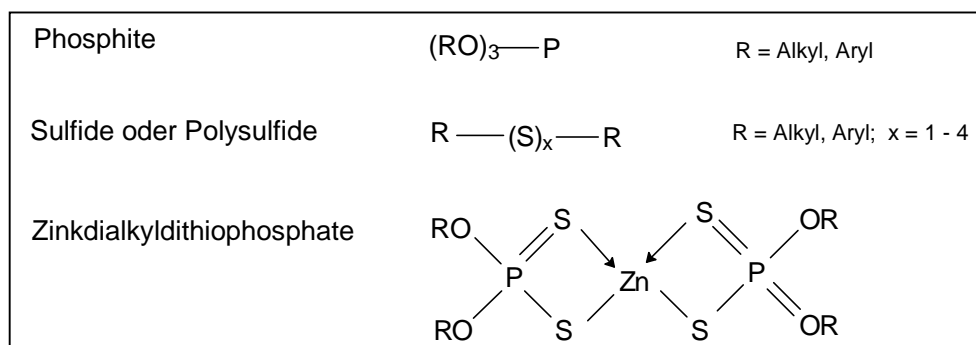


Abb. 2.17: Vertreter der sekundären Antioxidantien

Metalldesaktivatoren

Metalldesaktivatoren zählen zu den Korrosionsinhibitoren, verhindern jedoch nicht wie typische Rostinhibitoren den Zutritt von Sauerstoff und Wasser an die Metalloberfläche, sondern greifen wie die Antioxidantien in den Autoxidationsprozeß ein. Dabei bilden sie entweder einen passivierenden Schutzfilm auf der Oberfläche, um den Übergang katalytisch wirksamer Metallionen ins Öl zu verhindern, oder aber sie formen mit den Metallionen lösliche Komplexe mit geringer katalytischer Aktivität. Besondere Bedeutung besitzen die Chelatbildner, da ihre Metallkomplexe eine hohe Stabilität aufweisen. Als sehr guter filmbildender Buntmetall-Desaktivator hat sich Benzotriazol erwiesen, dessen Wirkungsweise Abbildung 2.18 wiedergibt.

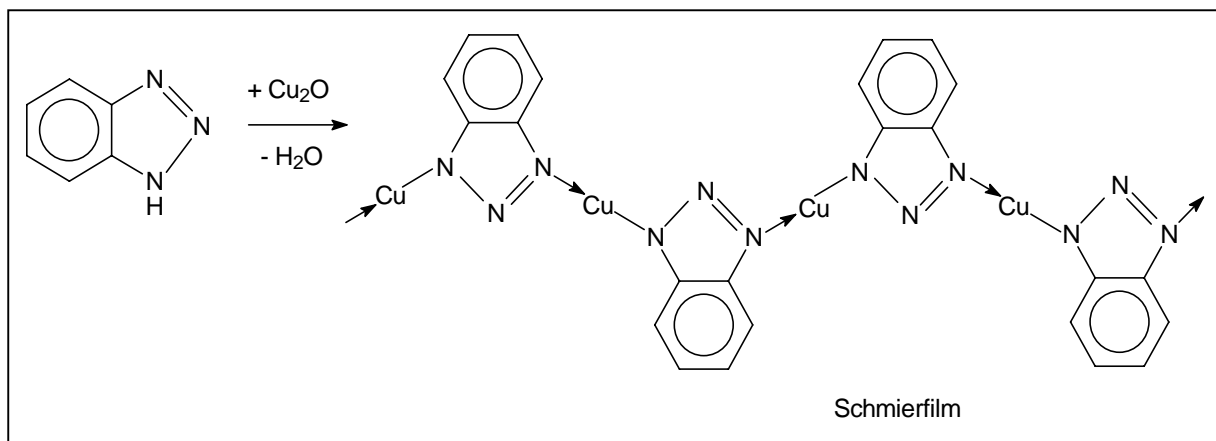


Abb. 2.18: Filmbildung durch Benzotriazol

Die schlechte Öllöslichkeit des Benzotriazols wird durch Methylsubstitution am Phenylkern behoben. Daneben werden häufig Derivate des 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazols verwendet, die auch korrosiven Schwefel abfangen. Als wichtiger Chelatbildner hat sich das N,N'-Disalicyliden-1,2-propylendiamin bewährt. Die Chelatbildner zeichnen sich oftmals durch Polyfunktionalität aus, die auf das Vorhandensein mehrerer Ligandenatome wie N, O, P, S allein oder zusammen mit leicht ionisierbaren Gruppen wie Hydroxyl- oder Carboxylgruppen zurückzuführen ist. Ihnen kommt zudem eine besondere Bedeutung zu, da die gebildeten Metallkomplexe meist eine hohe Stabilität aufweisen und somit dauerhaft wirksam sind [69].

Viskositätsindex (VI)-Verbesserer

Der Viskositätsindex (VI) beschreibt das Viskositäts-Temperatur-Verhalten eines Öls. Praktisch alle Grundöle werden mit zunehmender Temperatur flüssiger bzw. bei Absinken der Temperatur zähflüssig bis wachsig („Stocken“). Es existiert kein Additiv, welches bei hohen Temperaturen viskositätserhöhend bzw. umgekehrt wirkt. Deshalb werden meist „zu niedrig viskose“ Grundöle eingesetzt, denen Verdickungsmittel, d.h. hochmolekulare öllösliche Polymere, beigemischt werden. Zu unterscheiden sind reine Kohlenwasserstoff-Polymere, z.B. aus Ethylen, Propylen, Butadien und Styrol, sowie Esterpolymerisate von Säuren, z.B. der Acryl-, Methacryl- und Maleinsäure. Ihre Wirkung beruht auf einem Verknäulungs-Entknäulungs-Mechanismus. Bei tiefen Temperaturen liegen die Polymere stark verknäult vor. Steigt die Temperatur, entknäulen sie sich zunehmend und kontrollieren durch die Vergrößerung ihres Durchmessers die Viskosität [70]. Abbildung 2.19 zeigt schematisch den Wirkmechanismus und enthält die Strukturen einiger VI-Verbesserer.

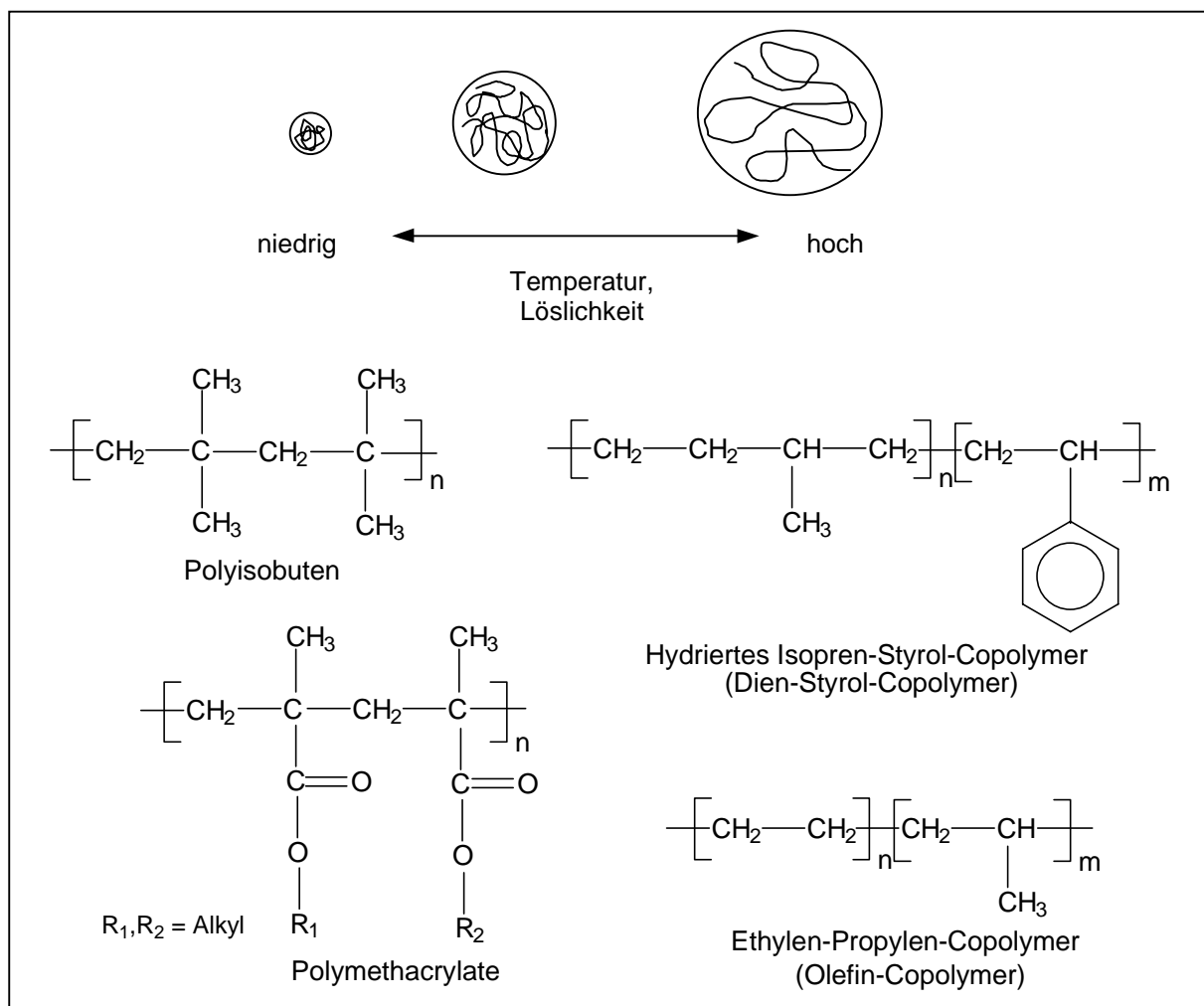


Abb. 2.19: Wirkung und Struktur der VI-Verbesserer

2.4 Risiken beim KSS-Einsatz

2.4.1 Gesundheitsgefahren

Der Umgang mit KSS birgt Gesundheitsgefahren in sich, die auf das Grundöl, die Additive oder entstehende bzw. eingeschleppte Verbindungen zurückzuführen sind. Durch Hautkontakt sowie aufgrund der Lungengängigkeit feinsten Öltröpfchen ist der Mensch vor allem von Haut- und Atemwegserkrankungen betroffen. Einige Additive bzw. sekundäre Inhaltsstoffe sind zudem kanzerogen oder hoch toxisch [63, 71].

Hauterkrankungen

Statistischen Untersuchungen der metallverarbeitenden Industrie zufolge sind etwa 30 % aller an die Berufsgenossenschaften gemeldeten Hauterkrankungen auf KSS zurückzuführenden [72, 73]. Dabei kommt die *Ölakne* als Verstopfung von Talgdrüsen und nachfolgender Entzündung vor allem bei nwm KSS vor. Betroffen sind Hautareale, die direkten Kontakt mit dem Öl haben, z.B. auch über ölgetränkte Kleidung. Durch verstärkte hygienische Maßnahmen ist sie heute eher selten.

Akuttoxische Kontaktekzeme sind plötzliche heftige Hautreaktionen, die beim ungeschützten Kontakt mit reizenden Stoffen, z.B. aggressiven Konzentraten, Säuren, Laugen usw. auftreten. Längerer Kontakt mit Mineralölen führt zu einer *Abnutzungsdermatose*, die die häufigste Hauterkrankung darstellt. Sie tritt bei wmb KSS auf und wird durch deren entfettende Wirkung in Verbindung mit hautschädigenden Inhaltsstoffen verursacht. Symptomatisch ist eine Rötung der Haut, die später rissig und schuppig wird. Bei fortgesetzter Exposition treten Ekzeme in Form von Juckreiz, Bläschen und Entzündungen auf.

Allergische Kontaktekzeme rufen heftige Hautreaktionen auf sensibilisierend oder allergisierend wirkende KSS-Inhaltsstoffe hervor. Die Reaktion erfolgt meist erst nach Jahren bzw. nach einer Vorschädigung der Haut (Entfettung, Mikrorisse etc.). In der Regel bleibt diese Kontaktsensibilisierung ein Leben lang bestehen und macht einen Arbeitsplatzwechsel erforderlich. Daneben sind vor allem bei wmb KSS durch Pilze und Bakterien verursachte *mikrobielle Kontaktekzeme* zu nennen, wobei besonders die Anwesenheit pathogener Keime eine Rolle spielt [74].

Durch eine mikrobielle Überwachung und Pflege des KSS sowie geeignete Hautschutz- und -pflegemaßnahmen können Erkrankungen der Haut verhindert bzw. eingeschränkt werden [63, 72, 73, 75].

Atemwegserkrankungen

Die inhalative Belastung durch KSS beruht auf der Vernebelung der KSS durch die mechanische Dispersion in Aerosole mit einer Tröpfchengröße zwischen 0,01 und 10 µm [26]. Durch den menschlichen Atemtrakt werden Partikel größer 5 µm Durchmesser im Trachea- und Bronchialbereich zurückgehalten, während Teilchen, die kleiner als 5 µm sind, auch tiefere Atemtraktregionen erreichen können. Der Teilchengrößenbereich unterhalb von 2 µm ist alveolengängig und wird in der Lunge abgeschieden. Ein gewisser Ölanteil kann von dort über körpereigene Transportvorgänge wieder entfernt werden, wobei zusätzliche Schädigungen anderer Organe nicht auszuschließen sind. Bei Inhalation hochkonzentrierter Ölnebel sind beim Menschen unspezifische Symptome (Kopfschmerz, Schwindel, Übelkeit) neben Schleimhautreizung die ersten Anzeichen gesundheitlicher Schädigung. Eine über Jahre stattfindende Ölnebelexposition kann zu berufsbedingtem Asthma, Pneumonien (Lungenentzündungen) und bakteriellen Infektionen führen [63, 76, 77].

Vom KSS-Nebel zu unterscheiden sind die KSS-Dämpfe, die durch die Freisetzung flüchtiger Bestandteile beim Gebrauch der KSS entstehen. Die vorherrschenden leichtflüchtigen Komponenten sind niedrig siedende Mineralölbestandteile, Aldehyde, Ketone, Alkohole, Säurederivate, Ester, Epoxide, aber auch Abbauprodukte, wie bspw. N-Nitrosamine (s.u.). Ihr Übergang in den Dampfraum wird durch die intensive Flüssigkeitskonvektion an der Bearbeitungsstelle, die herrschenden hohen Temperaturen sowie durch die Anwesenheit grenzflächenaktiver Tenside unterstützt.

Eine Verringerung der Aerosol- und Dampfexposition wird durch Lüftungstechnische Maßnahmen und entsprechende Emissions-Abscheider erreicht. Durch Einhausung der Emissionsquelle kann zudem bereits am Ort der Entstehung die Ölnebel- und Öldampfbelastung reduziert werden [75, 78, 79].

Krebserzeugende und hochtoxische KSS-Inhaltsstoffe

Als KSS-Inhaltsstoffe mit karzinogenem Potential sind in erster Linie die im Mineralöl enthaltenen bzw. während des Gebrauchs gebildeten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie die N-Nitrosamine zu nennen. PAK entstehen als Pyrolyseprodukte aus Mineralölen bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffmangel. Sie können inhalativ aufgenommen oder über die Haut resorbiert werden. Eine Voraussetzung für die signifikante Bildung der PAK ist die Anwesenheit von Aromaten im KSS. Durch den Einsatz möglichst aromatenfreier Öle und ausreichende Kühlung kann somit die Bildung der PAK weitgehend verhindert werden [79].

N-Nitrosamine werden bei gleichzeitigem Vorhandensein von sekundären Aminen und Nitrit leicht gebildet [80-82]. Es genügt schon die Anwesenheit von N-Nitrosamin „Precursor“-Verbindungen, zu denen primäre und tertiäre Amine, Fettsäurealkanolamide, Borsäurealkanolamide, organische Nitroverbindungen und nitrose Gase zählen. Karzinogene Wirkung besitzen auch einige aromatische Amine (z.B. Phenyl-naphtylamin) [83].

Neben den nach TRGS 611 [84] verbotenen nitrosaminliefernden Verbindungen werden zahlreiche weitere KSS-Komponenten aufgrund toxikologischer Bedenklichkeit nicht mehr in KSS eingesetzt [42]. So werden Chlorparaffine (EP-Wirkstoffe) gemieden, da sie Stoffe mit Verdacht auf krebserzeugendes Potential sind und zudem die Abfallproblematik verschärfen [63, 85]. Auf phenolische Additive (Biozide) wird in erster Linie wegen der Abwasserproblematik verzichtet. Die *p-tert*-Butylbenzoesäure (Korrosionsschutz) findet aufgrund der hohen Toxizität keine Verwendung mehr, während das Mercaptobenzothiazol (Biozid) wegen seiner allergisierenden Eigenschaften kaum noch eingesetzt wird.

Als krebbsverdächtig eingestuft sind weiterhin Formaldehyd und Formaldehyd-Depotverbindungen¹ [83, 86]. Auch eine Reihe von Nickel-, Cobalt-, Chrom- und Cadmiumverbindungen, die sekundär in den KSS eingetragen werden können, wirken im Tierexperiment karzinogen [32, 63, 77].

¹ Die Depot-Verbindungen werden durch Umsetzung von Formaldehyd z.B. mit primären Alkoholen und Glycolen (O-Formale) oder mit Aminen und Amidinen (N-Formale) erhalten. Formaldehyd-Depot-Verbindungen sind gegenüber freiem Formaldehyd weniger flüchtig und wirken nur bei Kontakt mit der flüssigen Phase toxisch.

Von der DFG werden zudem dreißig weitere KSS-Inhaltsstoffe, die eine „erwiesene oder vermutete akute bzw. chronisch toxische Wirkung oder krebserzeugendes Potential“ besitzen, aufgeführt [64b].

2.4.2 Regelungen und Grenzwerte

Kühlschmierstoffe müssen in die Gruppe der problematischen Umweltchemikalien eingeordnet werden, da sie während und nach ihrer Anwendung aus ihrem unmittelbaren Einsatzbereich heraus in der Umwelt, d.h. in Wasser, Boden und Luft verbreitet werden können und dabei eine Gefährdung für die betroffenen Ökosysteme, insbesondere für den Menschen darstellen. Seit 1996 gilt für KSS ein Grenzwert (MAK) für die Summe der Aerosol- und Dampfkonzentration von 10 mg/m^3 , der in der TRGS 900 festgelegt und begründet ist [63, 87]. Der TRK-Wert für die Substanzklasse der PAK, bezogen auf die Leitsubstanz Benzo[a]pyren, beträgt $0,002 \text{ mg/m}^3$ Luft.

Eine aus toxikologischer Sicht besonders wichtige Regelung ist in Ergänzung zur TRGS 552 die TRGS 611, die eine Verwendungsbeschränkung für wmb KSS beschreibt, bei denen N-Nitrosamine auftreten können [84]. So dürfen der Nitratgehalt im Ansatzwasser 50 mg/L bzw. der Nitritgehalt im KSS 20 mg/L nicht überschreiten. Für die Konzentration von N-Nitrosodiethanolamin, Leitsubstanz und am stärksten kanzerogenes Nitrosamin, ist ein Maximalwert von 5 mg/kg vorgeschrieben. Sekundäre Amine (z.B. Diethanolamin) dürfen zu lediglich $\leq 0,2 \%$ im KSS enthalten sein. Der Einsatz nitrosierender Agenzien (Nitrit, Nitrit- und Nitrosaminbildner) ist zwar nach Anhang IV Nr.19 der GefStoffV verboten, trotzdem können sie in die Umlaufsysteme eingetragen werden. Als TRK-Wert aller in der TRGS 900 genannten Nitrosierungsmittel wurde ein Summenwert von $1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ in der Luft festgelegt. Die gleiche maximale Luftkonzentration wird für die N-Nitrosamine vorgeschlagen.

Zudem existieren Grenzwerte für eine ganze Reihe von Einzelstoffen, die in KSS enthalten sein können. Diese beziehen sich dabei nicht nur auf Verbindungen, die auf die Additivierung zurückzuführen sind, wie z.B. MAK-Werte für die Konservierungsmittel Formaldehyd oder Phenol, sondern auch auf Verbindungen, die durch den Metallbearbeitungsprozeß im KSS angereichert werden. Dazu gehören vor allem Ni, Be, Cd, Co sowie Cr(VI)-Verbindungen, die gemäß GefStoffV in der Liste krebserzeugender Gefahrstoffe geführt werden und für die TRK-Werte angegeben werden [87].

3 Entölung der Späne

3.1 Spanen mit geometrisch unbestimmter Schneide

Einer statistischen Untersuchung aus dem Jahr 1991 zum Werkzeugmaschinenbestand in der Bundesrepublik Deutschland zufolge nehmen spanende Werkzeugmaschinen mit über 80 % den größten Anteil am gesamten industriellen Werkzeugpark und am KSS-Verbrauch ein [47]. Prinzipiell kann die Zerspanung auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen: mit geometrisch bestimmter Schneide (Drehen, Bohren, Sägen u.a.) oder geometrisch unbestimmter Schneide (z.B. Schleifen, Honen, Läppen). Die Metallbearbeitung mit geometrisch unbestimmter Schneide stellt dabei besondere Anforderungen an die Kühlschmierung. So ist beim Schleifen der Schleifkörper, meist eine Scheibe, aus Körnern aufgebaut, die in eine Bindungsmasse als Matrix eingebettet sind. Wichtige Schleifmittel sind Korund, Siliziumkarbid und kubisches Bornitrid, während als Bindungsmaterial z.B. keramische Stoffe (Ton, Kaolin) und Kunstharze eingesetzt werden. Neben dem Auftreten möglicher Wechselwirkungen zwischen dem Bindungsmaterial und dem KSS, die z.B. zum Erweichen oder Verspröden organischer Bindungen führen, fordern die hohen Schleifgeschwindigkeiten eine sorgfältige Auswahl des Schmierstoffs. Die Schnittgeschwindigkeiten beim Schleifen liegen etwa um das 60 fache höher als bei der spanenden Bearbeitung mit definierter Schneide. Sie wird beim Schleifen in $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ und im anderen Fall in $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ gemessen. Mit zunehmender Schleifgeschwindigkeit wird dabei insbesondere die Schmierwirkung eines KSS gefordert, weniger dessen Kühleigenschaft [88].

Die Spanbildung beim Schleifen tritt dadurch ein, daß die Schleifscheibe mit hoher Geschwindigkeit auf flacher Bahn in einen plastifizierbaren Werkstoff eindringt, plastisches Fließen auslöst und in einem Fließgebiet oberhalb eines sog. Trennpunktes vor der Schneide die eigentliche Materialtrennung vollzieht. Eine schematische Darstellung der Spanbildung sowie der Verlauf der Temperaturzonen zwischen Werkstück, Werkzeug und dem Span ist in zahlreichen Quellen beschrieben, z.B. in [47, 88, 89].

Die große Bedeutung der Kühlschmierstoffe beim Schleifprozeß ist unbestritten. So ist es derzeit nicht möglich, beim Schleifen auf KSS zu verzichten. Erste Ansätze zur Minimalmengenschmierung lassen sich bislang noch nicht in die Praxis umsetzen (vgl. Kap. 2.1.4).

3.2 Rückgewinnung von Wertstoffen

3.2.1 Schleifschlammentölung

In der Regel wird der durch den Metallbearbeitungsvorgang mit Metall- und Schleifabrieb behaftete KSS durch Filtration gereinigt und wieder dem Schleifprozeß zugeführt. Die abgefilterten Verunreinigungen stellen den ölhaltigen Schleifschlamm dar, wobei dessen Ölgehalt je nach verwendeten Schmierstoff variiert (Abbildung 3.1).

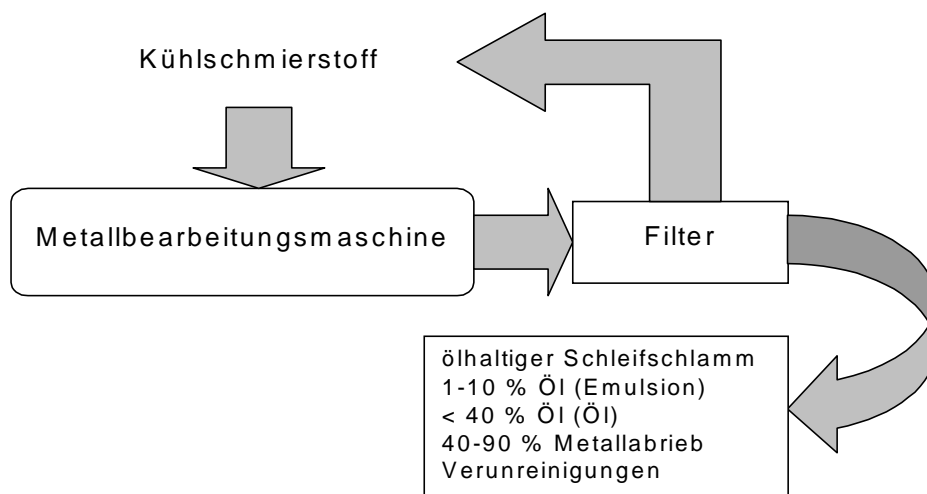


Abb. 3.1: Betriebliche KSS-Rückführung ohne Schleifschlammentölung [90]

Die Filtrierung, die z.B. durch Endlos-Vliese oder Unterdruckbandfilter erfolgt, kann das Öl nicht vollständig von den Spänen separieren. Ca. 30-40 % Restöl verbleiben im Schlamm und verhindert einen Einsatz in der metallverarbeitenden Industrie. Im Schmelzprozeß würde der hohe Ölanteil nicht vollständig verbrennen, sondern das Öl zum Teil verdampfen und mit dem Abgasstrom entweichen. Am nachgeschalteten Elektrofilter käme es zur Kondensation, was einen Kurzschluß mit Brandfolge auslösen könnte [90]. Wie bereits erwähnt, müssen ölhaltige Schlämme als Abfall gemäß dem EU-Abfallrecht behandelt und Sonderabfallverbrennungsanlagen zugeführt oder in Deponien endgelagert werden [1-3, 38, 41, 55, 91]. Damit gehen die Wertstoffe Metall und Öl dem Stoffkreislauf verloren.

Eine, wie in Abbildung 3.2 dargestellte, sich an die Filtration anschließende, nahezu vollständige Schleifschlammentölung reduziert nicht nur drastisch den KSS-Verbrauch, sondern minimiert zusätzlich den Anfall des ölhaltigen Abfalls und damit dessen Entsorgungsaufwand. Die Stoffkreisläufe werden idealerweise bereits am Ort der Entstehung geschlossen.

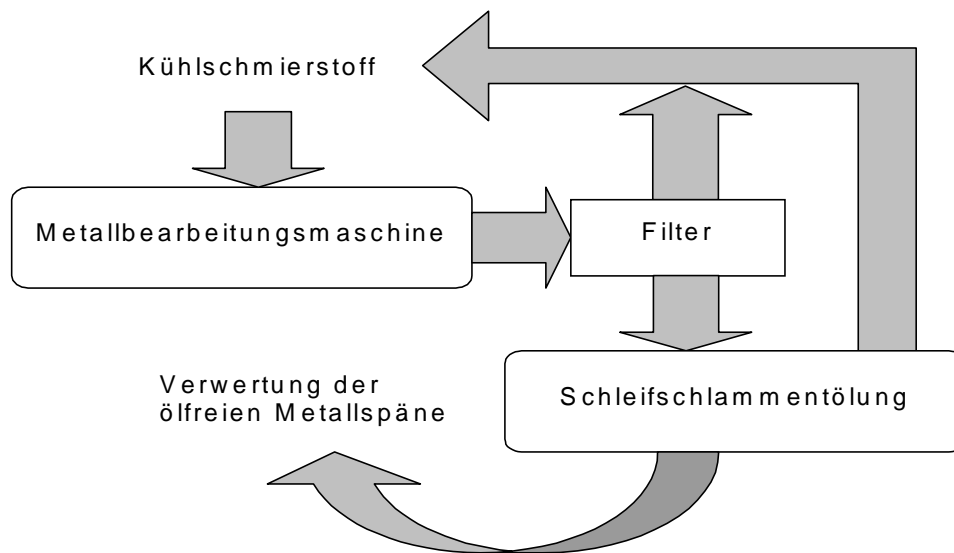


Abb. 3.2: Kreislaufschließung durch Schleifschlammentölung

Während der KSS in den innerbetrieblichen Kreislauf zurückgeführt werden kann, gibt es für die Metallspäne einige vielversprechende Ansätze der Verwertung. Weitgehend ölfreie Späne können zu Sintergut und Briketts weiterverarbeitet werden und in Hochofenprozessen der Stahl- und Roheisengewinnung dienen. Auch gibt es Untersuchungen über den Einsatz in der Zementindustrie, insbesondere zur Herstellung von Zementklinkern [3, 90].

3.2.2 Entölungsverfahren

Für die Reduzierung des Ölgehalts in Schleifschlämmen existieren bereits vielfältige Möglichkeiten. Dabei gelten im allgemeinen die Späne erst dann als problemlos verwertbar, wenn sie einen Restölgehalt von kleiner 1 % aufweisen [1, 3]. Tabelle 3.1 führt die gängigsten Verfahren zur Stofftrennung auf und spiegelt gleichzeitig die Problematik einer meist unzureichenden Entölung als auch des Verlusts bzw. der qualitativen Abwertung des KSS wider.

Tabelle 3.1: Möglichkeiten der Schleifschlammentölung [1, 3]

Verfahren	Restölgehalt	Späne	Rückführung des KSS in den Prozeß
Zentrifugieren	15-20 %	Sonderabfall	ohne Einschränkung
Pressen	15-20 %	Sonderabfall	ohne Einschränkung
Wäsche mit wäßrigen Medien	< 1 %	Verwertung	Sonderabfall
Sintern	< 1 %	Verwertung	KSS verbrennt
Extraktion mit superkritischem CO ₂	< 1 %	Verwertung	ohne Einschränkung
Vakuumdestillation	< 1 %	Verwertung	Zweit raffinat ohne Additive
Vakuumthermisches Verfahren	< 1 %	Verwertung	Ausmagerung von Additiven
Extraktion mit Lösungsmittel	< 1 %	Verwertung	?

Durch die mechanischen Verfahren (*Pressen* und *Zentrifugieren*) wird zwar der KSS schonend zurückgewonnen, der verbleibende Schlamm muß jedoch aufgrund des hohen Ölgehaltes als Sonderabfall entsorgt werden. Beim *Waschen mit wäßrigen Medien* werden dem Waschwasser Tenside zugesetzt. Das Mineralöl löst sich von der Oberfläche der Metallspäne und wird in eine Emulsion überführt. Die Späne können getrocknet und z.B. brikkettiert werden. Die Emulsion muß mittels Emulsionsspaltverfahren gereinigt und die KSS-Phase anschließend entsorgt werden [2, 41, 44].

Beim *Sintern* werden die organischen Anteile bei ca. 1.000 °C aus den mit Zuschlagstoffen konditionierten Schlämmen ausgetrieben. Die entstehenden Rauchgase werden nachverbrannt [90]. Das Metall findet Einsatz in der Metallurgie, während der KSS verbrennt.

Bei der *KSS-Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid* durchströmt das CO₂ den Schleifschlamm in einem Extraktor. Die Öle lösen sich, werden ausgetragen und im nachgeschalteten Abscheider angereichert. Das ölfreie CO₂-Gas wird abgezogen, verflüssigt und verdichtet dem Kreislauf wieder zugeführt. Das Metall besitzt einen Restölgehalt von < 1 % und die gewonnenen Öle sind wiedereinsatzbar [92 -95]. Der praktische Einsatz derartiger Anlagen setzt allerdings enorme Anschaffungskosten voraus und ist somit für kleinere Unternehmen uninteressant.

Die Wirtschaftlichkeit der *Vakuumdestillation* ist an Umsatzmengen von $> 1.000 \text{ t/a}$ gebunden. Sind diese gewährleistet, stellt das Verfahren eine sinnvolle Aufbereitungsmethode dar. Der KSS muß jedoch zur Rückführung neu additiviert werden, da die Additive an den Spänen verbleiben. Die Abtrennung des Öls erfolgt durch einen Trocknungsvorgang, bei dem mittels Vakuum zusätzlich Wärmeenergie zugeführt wird. Dadurch werden die Siedetemperaturen drastisch erniedrigt, so daß bei einem Druck von ca. 1 hPa Stoffe mit atmosphärischen Siedepunkten $> 400 \text{ °C}$ schon bei 250 °C verdampfen. Die verdampften Öle gelangen in einen Kondensator, wo sie durch Abkühlen wieder verflüssigt werden [1].

Das *Vakuum-Thermische Verfahren* ist eine Kombination aus Pressen und Vakuumdestillation. Der Schleifschlamm wird konduktiv unter Anlegen eines Vakuums aufgeheizt. Als untere Elektrode dient die Bodenplatte auf der der Schlamm liegt. Die obere Elektrode ist ein beweglicher Stempel, durch den eine gleichmäßige Kontaktierung des Schlamms und ein mechanisches Verpressen der Späne erreicht werden. Während der Erwärmung wird der KSS dünnflüssig und fließt durch den Stempel-Druck in einen Kondensator ab. Der Rest-KSS wird durch Verdampfung gewonnen. Im Rahmen des Projektes wurden Späne durch Pressen, Vakuumdestillation und vakuumthermische Destillation entölt. Die Ergebnisse werden in Kap. 5.9 diskutiert.

3.3 Die Schleifschlammextraktionsanlage

Die Untersuchungen zur extraktiven Schleifschlamm-Entölung erfolgten an einer von den Firmen Hoffmann, Lengede, und Lömi, Erlensee, sowie dem IWF entwickelten Pilotanlage (Abbildung 3.4). Für die Aufbereitung wird ein Korb mit dem zu entölen- den Gut in eine beheizbare Extraktions- und Trocknungskammer eingebracht. Aus einem Vorratstank wird mittels einer Pumpe das Lösungsmittel in die Kammer eingefüllt, bis der Schleifschlamm vollständig bedeckt ist. Das Lösungsmittel löst das Öl aus dem Schlamm; die Metallspäne werden entölt. Das Lösungsmittel-Öl-Gemisch wird anschließend über ein Gefälle in eine Destillationskammer geleitet. Bei $80\text{-}90 \text{ °C}$ und einem Unterdruck von etwa 15 kPa wird das Lösungsmittel verdampft und über einen Kühler in den Vorratstank zurückkondensiert. Die feste Phase wird in der Extraktionskammer bei etwa 120 °C getrocknet und weist nach der Entölung einen Restölgehalt von $< 0,3 \text{ %}$ auf.

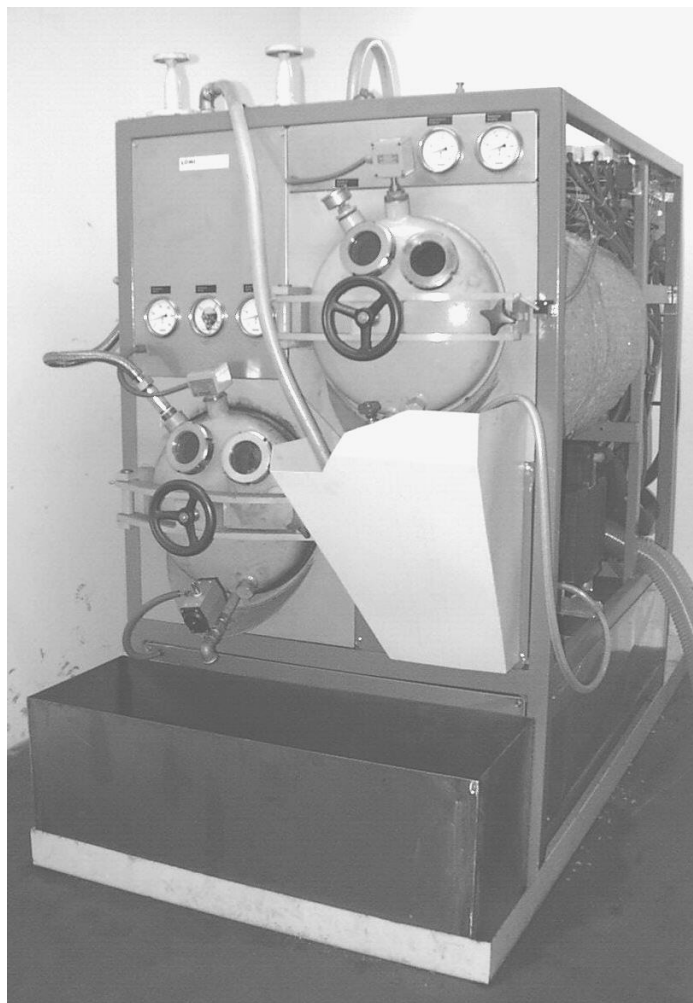
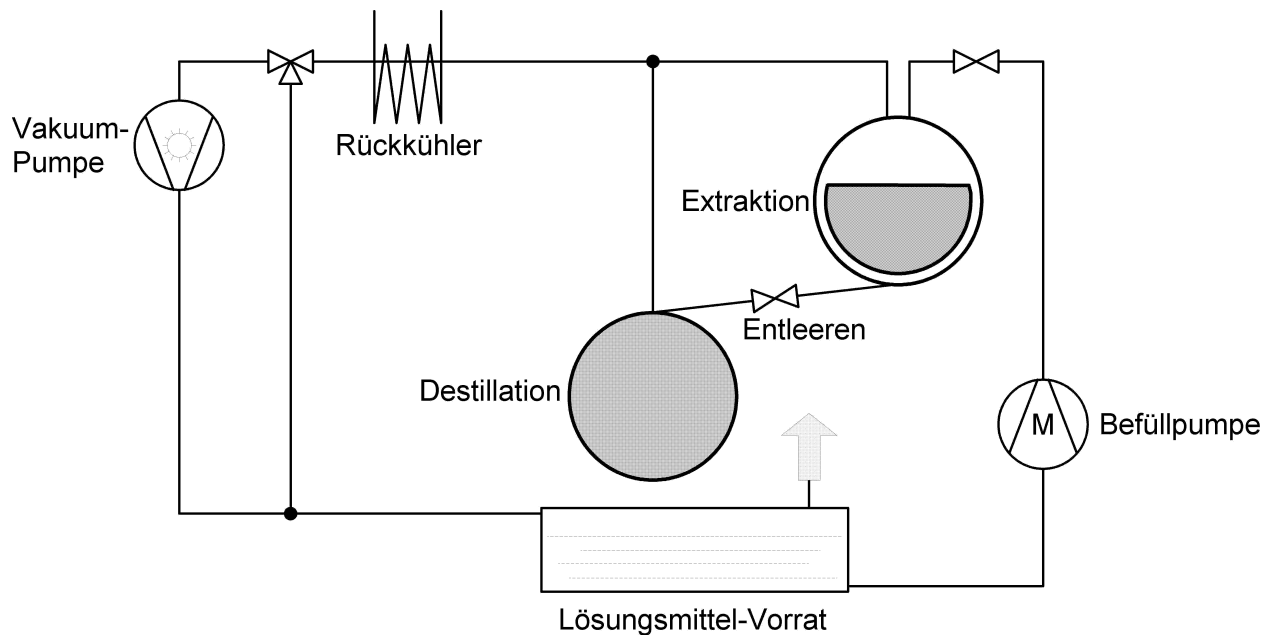


Abb. 3.4: oben: Schematischer Aufbau der Pilotanlage, unten: Die Anlage

4 Material und Methoden

4.1 Charakterisierung der Stoffgemische

4.1.1 Zusammensetzung der Schleifschlämme

Nachfolgend sind die stofflichen Eigenschaften der untersuchten Schleifschlämme, d.h. der Metallspäne sowie der anhaftenden mineralölbasierten KSS bzw. des nativen Esterschmierstoffes 9104 zusammengestellt.

Tab. 4.1: Charakterisierung der Stoffgemische

SFO 122		Variocut G 500	
Farbe	gelb	Farbe	hellbraun
Flammpunkt	168 °C	Flammpunkt	196 °C
Dichte [20 °C]	$0,88 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$	Dichte [20 °C]	$0,872 \text{ g/cm}^3$
Viskosität [40 °C]	$22 \pm 2 \text{ mm}^2/\text{s}$	Viskosität [40 °C]	$18 \text{ mm}^2/\text{s}$
Verseifungszahl	8-10 mg KOH/g	Verseifungszahl	4 mg KOH/g
Späne		Späne	
Schleifart	Nutenschleifen	Schleifart	Nutenschleifen
Schleifscheibe	CBN	Schleifscheibe	Sinterkorund
Werkstoff	HSS 1.2210 (S 652)	Werkstoff	HSS-Gemisch
Vorbehandlung	Zentrifugation	Vorbehandlung	Zentrifugation
Zusätze	-	Zusätze	22 % Cellulose
Ölgehalt	50 %	Ölgehalt	50 %

Isocut R10H		Ecocut HSG 915 LE	
Farbe	gelb	Farbe	hellgelb
Flammpunkt	180 °C	Flammpunkt	195 °C
Dichte [20 °C]	$0,84\text{-}0,85 \text{ g/cm}^3$	Dichte [20 °C]	$0,864 \text{ g/cm}^3$
Viskosität [40 °C]	$10\text{-}13 \text{ mm}^2/\text{s}$	Viskosität [40 °C]	$15 \text{ mm}^2/\text{s}$
Verseifungszahl	8 mg KOH/g	Verseifungszahl	30 mg KOH/g
Späne		Späne	
Schleifart	nicht angegeben	Schleifart	Freiformschleifen
Schleifscheibe	Korund, keramisch	Schleifscheibe	CBN
Werkstoff	100Cr6	Werkstoff	20MnCr5
Vorbehandlung	Anschwemmfilter	Vorbehandlung	Zentrifugation
Zusätze	50 % Kieselgur	Zusätze	-
Ölgehalt	50 %	Ölgehalt	70 %

Ester 9104	
Farbe	farblos-hellgelb
Flammpunkt	200 °C
Dichte [20 °C]	0,863 g/cm ³
Viskosität [40 °C]	8,5 mm ² /s
Verseifungszahl	145 mg KOH/g
Späne	
Schleifart	Planschleifen (CD)
Schleifscheibe	Keramik, Kunstharz
Werkstoff	26NiCrMoV145
Vorbehandlung	Pressen
Ölgehalt	50 %

Wie der Übersicht zu entnehmen ist, resultierten die Metallspäne aus unterschiedlichen Werkstücklegierungen, die mit den angegebenen spanenden Fertigungsverfahren bearbeitet wurden. Die Legierungen enthielten die in Tabelle 4.2 aufgeführten Elementanteile (vgl. [97]).

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der Legierungen [%]

Legierung	C	Cr	Fe	Ni	Mn	Mo	Si	W	V
HSS 1.2210	0,86-0,94	3,8-4,5	>80,6			4,7-5,2		6,0-6,7	1,7-2,0
20MnCr5	0,17-0,22	1,0-1,3	>96,7		1,1-1,4		0,15-0,35		
100Cr6	0,95-1,1	1,35-1,65	>96,4		0,25-0,45		0,15-0,35		
X155CrVMo121 (z.T. im Variocut)	1,5-1,6	11,0-12,0	>83,6		0,15-0,45	0,6-0,8	0,1-0,4		0,9-1,1
26NiCrMoV145	0,26	5	>80	14		<1			<1

4.1.2 Additivverteilung in den Kühlschmierstoffen

Tabelle 4.3 listet die prozentuale Verteilung der Additive auf, die in den untersuchten Schmierstoffen nach Angaben der Hersteller vorlag. Neben den Wirkstoffgruppen sind die chemischen Verbindungen aufgeführt, die in den KSS zur Gewährleistung der schmierungstechnischen Funktion vertreten waren.

Tab. 4.3: Additivverteilung in den untersuchten KSS

Schmierungstechnische Funktion	SFO 122	Variocut G 500	Isocut R10H	Ecocut HSG 915 LE	Ester 9104
Basisöl paraffinisches Grundöl Hydrocracksolventraffinat synthetische Ester	93-94 %	96,44 %	95,25 %	> 90 %	> 95 %
Reibwert-Veränderer synthetische/natürliche Ester Fettsäuregemisch	3,00 %	1,50 %	4,00 %	ca. 10 %	
EP/AW-Zusatz Phosphorsäureester synthetische Ester	3,00 %	1,14 %	0,50 %	3-4 %	
Antioxidant BHT	0,10 %	0,10 %			0,10 %
Antinebel/VI-Verbesserer Polyisobuten, -methacrylat		0,87 %	0,25 %		+
Metalldesaktivator Methyl-1H-benzotriazol	0,10 %				
Dispersant Succinimidderivat, Diisooctylamin	0,10 %	+			

* Die genaue Zusatzmenge ist nicht bekannt.

Bei den eingesetzten, ausschließlich nichtwassermischbaren KSS handelt es sich um Produkte der Fimitol-Schmierungstechnik GmbH (SFO 122), Castrol Industrieöl GmbH (Variocut G500), Fuchs Mineralölwerke GmbH (Ecocut HSG 915 LE) sowie der Petrofer Chemie (Isocut R10H).

Sie bestehen zu über 90 % aus paraffinischem Basisöl ($< C_{20}$) bzw. Hydrocracksolventraffinat, dem zwei bis sechs Wirkstoffgruppen zugesetzt wurden. Alle KSS enthalten schmierwirksame Additive und Hochdruckzusätze, deren Gehalte deutlich variieren. Daneben finden sich in einigen KSS ein Oxidationsinhibitor, ein Metalldesaktivator und ein Dispersant. Darüber hinaus sind zum Teil polymere Verbindungen enthalten, die verschiedene Funktionen erfüllen. Eine explizite Betrachtung der untersuchten Stoffkomponenten erfolgt in Kap. 4.2.

Zudem wurde der Esterschmierstoff 9104 (Castrol Industrieöl GmbH) untersucht, der zu 95 % aus Palmitinsäure-2-ethylhexylester, < 5 % aus den 2-Ethylhexylestern der

Stearin-, Myristin- und Laurinsäure sowie einem Antioxidant und Anti-Nebel-Zusatz besteht. Dieser KSS wurde ausgewählt, weil er sich in Untersuchungen von Mühl, Ritterbusch und Bock (alle 1996) durch hervorragende tribologische Eigenschaften und gute Umweltverträglichkeit auszeichnete [28, 62, 96].

4.2 Untersuchte Stoffgruppen und Substanzen

4.2.1 Fettsäuren, -ester und -alkohole

Die Bezeichnung Fettsäuren umfaßt alle gesättigten und ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren der C-Kettenlängen C_6 bis C_{24} . Dabei weisen die natürlich vorkommenden höheren Fettsäuren fast ausschließlich eine gerade Anzahl von C-Atomen auf. Fettsäuren werden aus natürlichen Fetten und Ölen durch hydrolytische Spaltung der Triglyceride in Glycerin und Fettsäuren gewonnen (Kap. 2.2.2). Mit steigender Kettenlänge ist eine Erhöhung der Schmelz- und Siedepunkte zu verzeichnen. Mehrfachbindungen führen dagegen zu signifikanten Abnahmen dieser Daten. Sehr gering und mit zunehmender C-Anzahl weiter abnehmend ist die Wasserlöslichkeit der Fettsäuren.

In Tabelle 4.4 sind die physikalisch-chemischen Daten der wichtigsten, in den untersuchten KSS vorliegenden Fettsäuren aufgeführt.

Tab. 4.4: Physikalisch-chemische Daten einiger untersuchter Fettsäuren [98]

Fettsäure	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Schmelzpkt. [°C]	Siedepkt. [°C, 1,33 kPa]	Wasserlöslichkeit [g/L]
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228,38	54,4	191,4	0,020
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	256,43	62,9	210,6	0,007
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284,49	69,6	228,7	0,003
Palmitoleinsäure	$C_{16}H_{30}O_2$	254,42	0,5	~220 (2 kPa)	unlöslich
Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	282,47	13,4	223,0	unlöslich
Rizinolsäure	$C_{18}H_{34}O_3$	298,47	-12 bis -10	245,0	unlöslich
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	280,45	-0,5	224,0	unlöslich

Palmitinsäure (n-Hexadecansäure) und Stearinsäure (n-Octadecansäure) bilden gemeinsam mit der Ölsäure (9-Octadecensäure) als Glycerinester den Hauptbestandteil der tierischen und pflanzlichen Fette. Die Ölsäure ist die wichtigste ungesättigte Fettsäure. Sie ist eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, die sich beim Stehen-

lassen an der Luft gelbbraun färbt und einen ranzigen Geruch annimmt. Unter Einwirkung von Stickoxiden lagert sich die Ölsäure (*Z*-Form) in einer Gleichgewichtsreaktion in die stabilere Elaidinsäure (*E*-Form) um [99]. Neben der Ölsäure finden sich in nativen Fetten und Ölen auch Säuren, deren Moleküle zwei oder mehr C=C-Doppelbindungen enthalten. Die wichtigsten sind Linolsäure (Octadeca-9,12-dien-säure) und Linolensäure (Octadeca-9,12,15-triensäure). Die mehrfach ungesättigten Fettsäuren, welche zwischen C-Atomen oberhalb C₉ Doppelbindungen enthalten, sind unentbehrliche Bestandteile der Säugetiernahrung (essentiell), da deren Organismus nur in den Positionen C₁ bis C₉ Doppelbindungen auf biochemischem Weg in die gesättigten Fettsäuren einführen kann.

Das Anwendungsspektrum der Fettsäuren reicht weit über den Schmierstoffsektor (~3 %) hinaus. Größtenteils werden sie in ihre Derivate (Ester, Amide, Alkohole) umgesetzt (35-40 %) oder finden als Detergentien und Seifen Verwendung (30-40 %). Des weiteren werden sie zur Herstellung von Acrylharzen und Farben (10-15 %), in der Gummiproduktion (3-5 %) und in der Textil-, Leder- und Papierzusatzstoffindustrie (3-5 %) benötigt [28].

Aufgrund ihrer leichten biologischen Abbaubarkeit (BSB₅: ~1.000 mg O₂/g) und ihrer weitgehenden toxikologischen Unbedenklichkeit (LD₅₀ Ratte-oral: >2.000 mg/kg KG) werden Fettsäuren als nicht umweltgefährdend eingestuft.

In allen untersuchten KSS finden sich zudem Fettsäureester, die natürlichen und synthetischen Ursprungs sind. Als native Ester sind pflanzliches Glycerintrioleat und das aus Schweineschmalz gewonnene Lardöl enthalten. Während sich das Glycerintrioleat aus Glycerol und drei Ölsäureresten zusammensetzt, besteht Lardöl aus gemischten Glyceriden dreier Säuren, nämlich der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure. Das genaue Muster kann z.B. durch die Tierfütterung variieren. Je höher der Gehalt an Ölsäure ist, um so leichter wird das Fett in der Wärme flüssig (z.B. Schweine-, Gänseschmalz). Überwiegt der Anteil gesättigter Fettsäuren, schmelzen die Fette deutlich höher (z.B. Rinder-, Hammeltalg) [99].

Im Vergleich zu den tierischen Fetten enthalten pflanzliche Öle außer den Glyceriden der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure vor allem auch Glycerinester der mehrfach ungesättigten Säuren.

In Tabelle 4.5 sind die Glyceride des Lardöls sowie die Fettsäurezusammensetzung des ebenfalls untersuchten pflanzlichen Rizinusöls, das häufig auch als Kastoröl bezeichnet wird und dessen Hauptbestandteil die Rizinolsäure (12-Hydroxy-9-Octadecensäure) ist, angegeben.

Tab. 4.5: Fettsäurezusammensetzung von Lardöl und Rizinusöl [98, 100, 101]

Lardöl (tierisch)		Rizinusöl (pflanzlich)	
40-53 %	Palmitodiolein	2-3 %	Palmitinsäure
27-34 %	Oleopalmitostearin	2-3 %	Stearinsäure
5-9 %	Oleodipalmitin	4-9 %	Ölsäure
9-17 %	weitere C ₁₆ /C ₁₈ -Glyceride	80-87 %	Rizinolsäure
3-10 %	triungesättigte Glyceride	2-7 %	Linolsäure

Das Rizinusöl ist in den untersuchten KSS Bestandteil eines synthetischen Esters, dessen alkoholische Komponente nicht Glycerol, sondern das 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (Trimethylolpropan) ist. Der resultierende Komplexester hat den Vorteil, daß er keine β -CH-Gruppe besitzt, die wie die Doppelbindung instabil gegenüber thermischer und oxidativer Belastung ist (Kap. 2.2.2). Die Komplexester zeichnen sich durch hohe Effizienz bei der schmierungstechnischen Anwendung aus. Durch die Möglichkeit der individuellen Maßschneidung, z.B. der Viskosität, an die jeweilige Anforderung, übertreffen sie oftmals die pflanzlichen Schmierstoffe bei weitem [102]. Aus der Umsetzung von verschiedenen Fettsäuren mit einem anderen kurzkettigen, verzweigten Alkohol, dem 2-Ethylhexanol, entstammen die Fettsäureester des nativen KSS 9104 [28, 62]. Das 2-Ethylhexanol wird in der chemischen Industrie vor allem zur Veresterung von Phthalsäure benutzt, das dann hauptsächlich als Weichmacher für PVC-Produkte eingesetzt wird.

Tab. 4.6: Wichtige Daten der Alkoholkomponenten

	2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (Trimethylolpropan)	2-Ethylhexanol
Strukturformel	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{—C—CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3\text{—CH—(CH}_2\text{)}_3\text{—CH}_3 \end{array} $
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$	C_8H_{18}
CAS-Nummer	[77-99-6]	[104-76-7]
Molgewicht	134,2 g/mol	114 g/mol
Schmelzpunkt	56-59 °C	-76 °C
Toxizitätsdaten	LD ₅₀ (Ratte-oral): 5 g/kg	LD ₅₀ (Ratte-oral): 2,05 g/kg

Die aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnenen Fettalkohole sind aliphatische Alkohole mit gerader Kohlenstoffzahl zwischen C₆ und C₂₄. Die Eigenschaften der Fettalkohole sind mit denen der homologen Fettsäuren vergleichbar (Tabelle 4.7).

Tab. 4.7: Physikalisch-chemische Daten einiger Fettalkohole

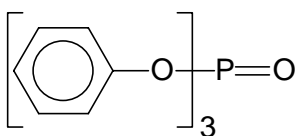
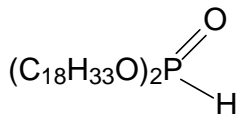
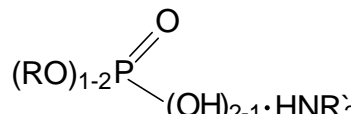
Fettalkohole	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Schmelzpkt. [°C]	Siedepkt. [°C, kPa]	Wasserlöslichkeit
Laurylalkohol	C ₁₂ H ₂₆ O	186,3	22-24	260	fast unlöslich
Cetylalkohol	C ₁₆ H ₃₄ O	242,5	49	194 (2,67)	fast unlöslich
Stearylalkohol	C ₁₈ H ₃₈ O	270,5	55-58	214 (2,67)	unlöslich
Oleylalkohol	C ₁₈ H ₃₆ O	268,4	-7,5	209 (2,0)	unlöslich
Linoleylalkohol	C ₁₈ H ₃₄ O	266,5	-4,5	154 (0,4)	unlöslich

So sinken auch bei diesen Verbindungen die Schmelz- und Siedepunkte mit zunehmender C-Kettenlänge bzw. mit Einführung von Mehrfachbindungen. Das Hauptanwendungsgebiet der Fettalkohole ist mit 70-75 % die Tensidproduktion. Auch die Fettsäurealkohole werden als nicht toxisch eingestuft. Die LD₅₀-Werte für Ratten (oral) liegen für C>10 über 2.000 mg/kg Körpergewicht. Der Kontakt mit C₈-C₁₀-Alkoholen kann bei Menschen Hautreizungen verursachen. Im KSS Ecocut liegt Oleylalkohol vor.

4.2.2 Phosphorsäureester

Die vorwiegend als EP-/AW-Additive eingesetzten Phosphorsäureester stellen chemisch reaktive Zusätze dar, die vor allem in Mineralölen, weniger in Emulsionen eingesetzt werden. In den analysierten KSS finden sich zwei aminneutralisierte Phosphorsäureester aliphatischer Alkohole, Diolelylhydrogenphosphit sowie Triphenylphosphat. Das Triphenylphosphat ist als KSS-Inhaltsstoff mit „erwiesener oder vermuteter akuter bzw. chronisch toxischer Wirkung oder krebserzeugendem Potential“ in der MAK- und BAT-Werte Liste der DFG (1999) explizit aufgeführt [64a]. Die technische Herstellung erfolgt über die Reaktion von Phosphorchloridoxiden mit Phenolen. Werden als alkoholisches Reagenz Kresole eingesetzt, entsteht Trikresylphosphat [99]. Dieser bekannteste, als EP/AW-Zusatz fungierende neutrale Phosphorsäureester besitzt krebserzeugendes und fruchtschädigendes Potential (MAK: $0,1 \text{ mg/m}^3$), insbesondere durch anteiliges o-Kresol, und sollte aus toxikologischen Gründen gemieden werden [67, 83]. Neben dem Einsatz in der Schmierstoffindustrie wurde er auch als Weichmacher für PVC-Plaste und Nitrocellulose verwendet [99]. In Tabelle 4.8 sind wesentliche Daten des Triphenylphosphats sowie die Strukturformeln der weiterhin untersuchten Phosphorsäureester aufgeführt.

Tab. 4.8: Strukturen der untersuchten Phosphorsäureester

Triphenylphosphat		Diolelylhydrogenphosphit	
Strukturformel			
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$		
CAS-Nummer	[115-86-6]		
Molgewicht	326 g/mol		
Schmelzpunkt	48-50 °C		
Toxizitätsdaten	LD_{50} (Ratte-oral): 3,5 g/kg MAK: 3 mg/m^3		
		Aminphosphat	
			
		$\text{R} = \text{C}_{4-6}\text{-Alkyl}, \text{R}' = \text{C}_{12-13}\text{-Alkyl}$	

Die aminischen Phosphorsäureester sind Phosphor-Stickstoff-Additive auf Basis kurzkettiger Alkylgruppen. Sie werden durch Umsetzung von Butanol bzw. Hexanol mit P_2O_5 erhalten. Die entstehenden Mono- oder Diester der ortho-Phosphorsäure werden anschließend mit C_{11} - C_{14} -alkylierten Aminen neutralisiert bzw. gepuffert. Es resultieren hochviskose Flüssigkeiten ($250 \pm 150 \text{ mm}^2/\text{s}$), die in den untersuchten KSS einen variierenden Phosphor- (4,9-9,5 %) und Stickstoffanteil (2,7-3,8 %) aufweisen.

Im Gegensatz zum Aminphosphat wird das Diolethylhydrogenphosphit durch Umsetzung mit einem langkettigen Fettsäurealkohol, dem Octadecanol, gewonnen. Der Nachteil der Phosphite besteht in ihrer hydrolytischen Anfälligkeit, wobei diese durch geeignete Formulierungen kompensiert werden kann.

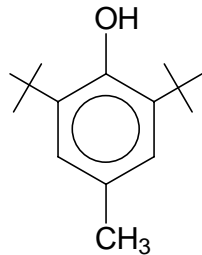
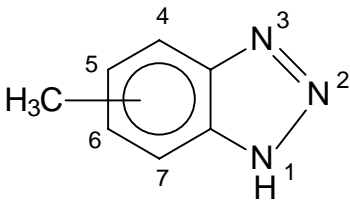
4.2.3 Phenol- und Benzotriazolderivate

Struktur und Wirkungsmechanismus des phenolischen Antioxidants BHT sowie des Benzotriazols wurden bereits in Kap. 2.3.2 behandelt. Sowohl das BHT als auch das Methyl-1H-benzotriazol werden in der MAK-Liste der gesundheitsgefährlichen KSS-Inhaltsstoffe aufgeführt.

Das in den KSS als Buntmetallinhibitor eingesetzte Methylbenzotriazol setzt sich meist zu gleichen Teilen aus 4-Methyl- und 5-Methylbenzotriazol mit geringen Anteilen von 6- und 7-Isomeren zusammen. Es liegt überwiegend die 1H-Form (Methyl-1H-benzotriazol) neben geringen Mengen der 2H-Form vor.

Aufgrund ihrer zusätzlichen bioziden Wirkung sind Methylbenzotriazole besonders häufig auch in wassermischbaren Produkten vertreten. Eine akute orale Toxizität dieser Verbindungen tritt erst bei recht hoher Dosierung auf (Tabelle 4.9). Bis zu einem Gehalt von ca. 0,05 % im KSS ist mit keinem akut toxischen Effekt zu rechnen.

Tab. 4.9: Stoffdaten von BHT und Methyl-1H-benzotriazol

	2,6-Di-<i>tert</i>-butyl-4-methylphenol (BHT)	Methyl-1H-benzotriazol
Strukturformel		
Summenformel	$C_{15}H_{24}O_1$	$C_7H_7N_3$
CAS-Nummer	[128-37-0]	[29385-43-1]
Molgewicht	220 g/mol	133,17 g/mol
Schmelzpunkt	69-70 °C	76-87 °C
Einsatzzweck	Antioxidant	Korrosionsinhibitor, Biozid
Toxizitätsdaten	LD ₅₀ (Ratte-oral): 5 g/kg MAK: 10 mg/m ³	LD ₅₀ (Ratte-oral): 0,65-1,6 g/kg [103]

4.3 Probenahme und Lagerung

Die frischen und gebrauchten Schmierstoffproben wurden in Plastikgefäßen, die zugehörigen Schleifschlämme in Plastikfässern von den jeweiligen Erzeugern zur Verfügung gestellt. Die recycelten Schmierstoffe, Lösungsmittelproben sowie Proben der entölten Metallspäne wurden in Glasflaschen direkt aus der Extraktionsanlage abgefüllt. Bis zur analytischen Aufarbeitung wurde sämtliches Probenmaterial bei Zimmertemperatur und unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Der Versuch zur Langzeitlagerung erfolgte mit Schleifschlamm aus der Kugelnabenproduktion des VW Werkes in Wolfsburg unter Lagerung der ölhaltigen Späne in geschlossenen Plastikfässern. Im Abstand von einem Monat wurden je vier Proben des überstehenden KSS Ecocut entnommen, bevor der Schlamm extrahiert wurde. Das Probenmaterial wurde in Glasflaschen bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß zur Analyse bereitgestellt.

Zur Untersuchung der Auswirkung einer wiederholten KSS-Extraktion wurden bereits entölte Späne mit frischem KSS SFO 122 bis auf einen Ölgehalt von 30 % getränkt. Nachfolgend wurden die Späne entölt, eine Probe des extrahierten KSS entnommen und der zurückgewonnene KSS wieder dem entölten Material zugesetzt. Nach erneuter Extraktion wurde dieses Vorgehen insgesamt noch zweimal wiederholt, so daß vier Extraktionen mit jeweils demselben KSS stattfanden. Die zugehörigen Proben wurden bis zur analytischen Weiterverwendung in Glasflaschen abgefüllt und bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gelagert.

Zur Untersuchung des Extraktionsverhaltens des esterbasierten KSS 9104 wurden am IWF definierte Schleifschlämme hergestellt. Mit dem frischen KSS wurden dazu Schleifversuche mit einer keramischen bzw. einer kunstharzgebundenen Schleifscheibe durchgeführt. In Tabelle 4.10 sind die angewendeten Schleifparameter aufgeführt. Das angefallene Probenmaterial aus gebrauchtem Ester und öligen Spänen wurde bis zur Extraktion bzw. die nach der Extraktion vorliegenden Stoffe bis zur analytischen Aufarbeitung in Glasflaschen und ohne Lichteinwirkung gelagert.

Tabelle 4.10: Schleifparameter der Schleifversuche am IWF

Charakteristika	Kenndaten
Schleifscheibe	88A602K5AV217 (Fa. Tyrolit), Keramik
Werkstoff	26NiCrMoV145
Schleifverfahren	Planschleifen mit CD
Zeitspanungsvolumen	$Q'_W = 7,5 \text{ mm}^3/\text{mm}\cdot\text{s}$
Schnittgeschwindigkeit	$v_c = 25 \text{ m/s}$
radiale Zustellung	$F_r = 0,03 \text{ mm}$

Weiterhin wurden mit dem KSS SFO 122 behaftete Metallspäne verschiedenen Entölungsverfahren zugeführt. Jeweils gleichartige Schleifschlämme wurden durch die Fa. ALD Vacuum Technologies GmbH durch vakuumthermische Destillation, durch die OHL Engineering GmbH durch Destillation bzw. durch das Forschungszentrum Karlsruhe mittels superkritischer CO_2 -Extraktion entölt. Die entölten Späne sowie Aliquote der zurückgewonnenen Schmierstoffe wurden in Plastikgefäßen luftdicht verpackt zurückgesandt und in diesen bis zur Analyse bei Raumtemperatur gelagert.

4.4 Entölung im Labormaßstab

Wahl der Extraktionsmittel

Aufgrund ihres guten Schmierstofflösevermögens und geeigneter physikalisch-chemischer Daten wurden folgende Lösungsmittel für die Laborextraktionen ausgewählt.

Tab. 4.11: Lösungsmittel für die Laborextraktionen [104]

Lösungsmittel	Siedepkt. [°C]	Flammpkt. [°C]	Dichte [g/cm ³]	Viskosität [mm ² /s]	Dampfdruck [kPa/20 °C]
n-Pentan	35-36	- 49	0,626	0,350	57,3
Diethylether	35	- 40	0,710	0,328	58,7
n-Heptan	98	- 1	0,684	0,585	4,8
Isohexan	57 - 63	- 33	0,665	0,440	24,0
Essigsäure- ethylester	76,5-77,5	- 3	0,902	0,488	9,7
Cyclohexan	80,7	- 18	0,780	1,205	10,4
Gasolin 40/80	40-70	< - 45	0,670	0,440	72,9 (38°C)

Untersuchte Extraktionssysteme

Die im Labor getesteten Entölungssysteme simulierten die im technischen Maßstab umsetzbaren Varianten (Kap. 5.2.1). Den Versuchen lagen konstante Rahmenbedingungen zugrunde, indem je 50 g Schleifschlamm (Werkstück: 20MnCr5, Werkzeug: CBN) mit einem Ölgehalt von ca. 70 % Ecocut HSG 915 LE mit 80 mL Lösungsmittel 30 Minuten lang extrahiert wurden. Es wurden insgesamt vier Extraktionszyklen durchgeführt. Die Ölausbeuten der einzelnen Zyklen wurden durch Einrotieren der Lösungsmittel-KSS-Gemische und Auswiegen des Ölanteils bestimmt. Der Restölgehalt der Späne wurde nach Soxhletextraktion gravimetrisch bestimmt.

Extraktion durch Einwirken: In einem Rundkolben wirkte das Lösungsmittel auf den Schleifschlamm bei Raumtemperatur und Normaldruck ohne zusätzliche Energiezufuhr ein. Das Herauslösen des KSS erfolgte mit dem niedrigsten energetischen Aufwand.

<i>Extraktion mit Ultraschall-unterstützung:</i>	Der mit Lösungsmittel und Spänen befüllte Rundkolben wurde in ein Ultraschallbad eingebracht. Die Ultraschall-Energie wurde mit einer Frequenz von 35 kHz zugeführt, wobei im 5minütigen Ultraschall/Pause-Wechsel gearbeitet wurde, um ein Aufheizen des Gemisches zu verhindern. Die Temperatur betrug 30-35 °C.
Extraktion mit bewegtem Extraktionsgut:	Dazu wurde ein 500 mL-Rundkolben mit vier längsgerichteten Einbuchtungen (Schickanen) zum Aufbrechen des Gutes an einem waagrecht eingestellten Rotationsverdampfer befestigt und das Gemisch bei ca. 20 Umdrehungen/min bewegt. Die Temperatur im Kolben betrug 30-35 °C.
<i>Extraktion mit Rückflußkochen:</i>	Bei dieser Extraktionsapparatur wurde durch Kochen unter Rückfluß das heiße Lösungsmittel am Kühler kondensiert, so daß der Schmierstoff durch ständiges Benetzen des Extraktionsgutes aus den Spänen herausgelöst wurde. Die Temperatur entsprach der Siedetemperatur des Lösungsmittels.

4.5 Laborsäulenextraktion

Um herauszufinden, ob der KSS in seiner Zusammensetzung einheitlich gelöst wird, oder ob polare Inhaltsstoffe eine adsorptive Bindung an der Metalloberfläche eingehen und dadurch zurückgehalten werden, wurden Säulenextraktionen durchgeführt. Die Säule stellt modellhaft einen Ausschnitt der im Extraktionskorb liegenden ölhaltigen Späne dar, während die Elution den Vorgang des Ablassens des Lösungsmittel-KSS-Gemisches in die Destillationskammer simuliert.

Die Durchführung erfolgte durch Beschicken zweier Glassäulen (\varnothing 3 cm) mit jeweils 100 g Schleifschlamm (Werkstück: HSS 1.2210, Werkzeug: CBN), der einen Ölgehalt von 30 % KSS SFO 122 aufwies. Die Elutionen erfolgten mit je 60 mL Isohexan, wobei eine Säule bei Raumtemperatur (20 °C) und die andere Säule mit heißem Lösungsmittel (60 °C) eluiert wurde. Die Ölausbeuten der Fraktionen wurden nach Entfernen des Lösungsmittels gravimetrisch bestimmt. Anschließend wurde ein Aliquot jeder Fraktion IR-spektrometrisch ausgewertet (Kap. 4.7) bzw. zum Abtrennen der

Grundölmatrix einer miniaturisierten Clean-up Prozedur unterzogen und gaschromatographisch analysiert (Kap. 4.8).

4.6 Bestimmung chemisch-physikalischer Parameter

Viskosität

Als die Eigenschaft einer Flüssigkeit, der gegenseitigen laminaren Verschiebung zweier benachbarter Schichten einen Widerstand entgegenzusetzen, spielt die Viskosität eine große Rolle bei der Verminderung der bei der Schmierung auftretenden Verluste durch Reibung [21]. Ihre Bestimmung erfolgte mittels Kapillarviskosimetrie gemäß DIN 51 366. Bei diesem Verfahren werden das Viskosimeter (nach Cannon-Fenske) und die zu messende Flüssigkeit in einem thermostatisierten Wasserbad auf 40 °C equilibriert. Danach wird die Durchflußzeit der Flüssigkeit (t) durch zwei definierte Volumina, gekennzeichnet als Minisken am Viskosimeter, gestoppt. Die Viskosität (ν), die in der Dimension [mm²/s] angegeben wird, läßt sich unter Berücksichtigung der Gerätekonstanten (C) nach folgender Gleichung ermitteln [105]:

$$\nu = C \cdot t$$

In erster Linie wurde die Viskosität der gebrauchten und extrahierten Schmierstoffe bestimmt. Exemplarisch wurde diese Kennzahl auch für einige Lösungsmittel und anfallende Lösungsmittel-Öl-Gemische bestimmt.

Flammpunkt

Die Bestimmung des Flammpunktes erfolgte nach DIN 51 758 [106]. Er ist definiert als die niedrigste Temperatur bei Normaldruck, bei der in einem geschlossenen Tiegel aus einer Prüfflüssigkeit ein durch Fremdzündung entflammbares Dampf-Luft-Gemisch entsteht. Nach Pensky-Martens wird zur Bestimmung die Probe in einem geschlossenen Metalltiegel erwärmt und dabei kontinuierlich gerührt. Nach jedem Grad des Temperaturanstieges wird eine Zündflamme kurzzeitig in den Probenraum

eingesenkt. Bei Erreichen des Flammpunktes wird ein Entflammen an der Oberfläche des Tiegelinhaltes beobachtet. Die zugehörige Temperatur wird notiert.

4.7 Bestimmung von Summenparametern

Verseifungszahl

Die Verseifungszahl eines KSS gibt einen Hinweis über den Anteil verseifbarer Bestandteile. Nach DIN 51 559 (Teil 1) ist sie definiert als die Alkalimenge, ausgedrückt in mg Kaliumhydroxid, die von 1 g Probe unter den genormten Bedingungen verbraucht wird [107]. Zur Bestimmung der Verseifungszahl wird die mineralölbasierte Probe auf 20 g bzw. der esterbasierte KSS, bei dem ein hoher Anteil verseifbarer Verbindungen zu erwarten ist, auf 3 g eingewogen und mit 25 mL Titrierlösung (500 mL Toluol + 5 mL dest. Wasser + 495 mL Isopropanol) versetzt. Anschließend werden 25 mL 0,5 M ethanolische Kalilauge zugesetzt und das Gemisch 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 50 mL Titrierlösung und etwa drei Tropfen Indikatorlösung (1 g Phenolphthalein gelöst in 100 mL Ethanol, mit 0,1 M alkoholischer Kalilauge neutralisiert) wird heiß mit 0,5 M Salzsäure bis zum Neutralisationspunkt titriert. Die Verseifungszahl (VZ) ergibt sich durch Anwendung folgender Gleichung:

$$VZ = \frac{56,1 \cdot M(V_1 - V_2)}{m_p}$$

mit M = molare Masse der Salzsäure [mol/L]

V_1 = Verbrauch an Salzsäure bei Titration der Blindprobe (Titrierlösung ohne Probe) [mL]

V_2 = Verbrauch an Salzsäure bei Titration der Probe [mL]

m_p = Einwaage der Probe [g]

Infrarotspektroskopie

In Anlehnung an DIN 51 451 und DIN 51 433 und mit Bezugnahme auf die Untersuchungen von Famulok (1995) wurden die KSS als Film zwischen Natriumchlorid-Platten im Wellenzahlbereich von $4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ gemessen [26, 108, 109].

Zur Verhinderung von Überlagerungen der Additivbanden wurden die ausgewählten Additivgemische im Verhältnis 1:5 in Tetrachlorkohlenstoff verdünnt und gegen das Lösungsmittel im Bereich von $4.000 - 850 \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Durch Vergleich der resultierenden Spektren mit den Spektren der als technische Rohstoffproben zur Verfügung stehenden Additivgemische sowie der neuwertigen KSS-Produkte wurden die charakteristischen Schwingungsbanden zugeordnet bzw. konnten Veränderungen des Probenmaterials festgestellt werden. Zudem wurde mittels der IR-Spektrometrie die Abtrennung der Ölmatrix durch die Clean-up Prozedur überwacht.

Geräteparameter: FT-IR-Spektrometrie

Meßgerät	FT-IR-Spektrometer von BIO-RAD FTS-7, Philadelphia (USA), $4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, Natriumchlorid-Platten, BIO-RAD
Meßparameter	Auflösung 2 cm^{-1} , scan-time 2 sec, DTGS-Detektor

4.8 Gaschromatographische Analysen

4.8.1 Probenaufbereitung

Mineralöhlhaltige nichtwassermischbare KSS

In der Literatur wird eine ganze Reihe geeigneter Säulenmaterialien zur Abtrennung von Grundölen und Anreicherung verschiedener Additive genannt [27-29, 110, 111]. Für die in der Arbeit untersuchten KSS erwies sich eine säulenchromatographische Aufreinigung über desaktiviertes Kieselgel als geeignet (Kap. 5.3.1).

Es wurde wie in Abbildung 4.1 dargestellt vorgegangen. Zunächst wurde eine 30 cm lange Glassäule mit 20 g konditioniertem Kieselgel (zwei Stunden bei $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 1,5 %

H₂O) befüllt und dieses mit ca. 2 g wasserfreiem Na₂SO₄ überschichtet. Nach Konditionierung mit Petrolether wurde 1 g KSS auf die Säule aufgetragen und sequentiell mit je 250 mL Petrolether, Ethylacetat und Methanol eluiert.

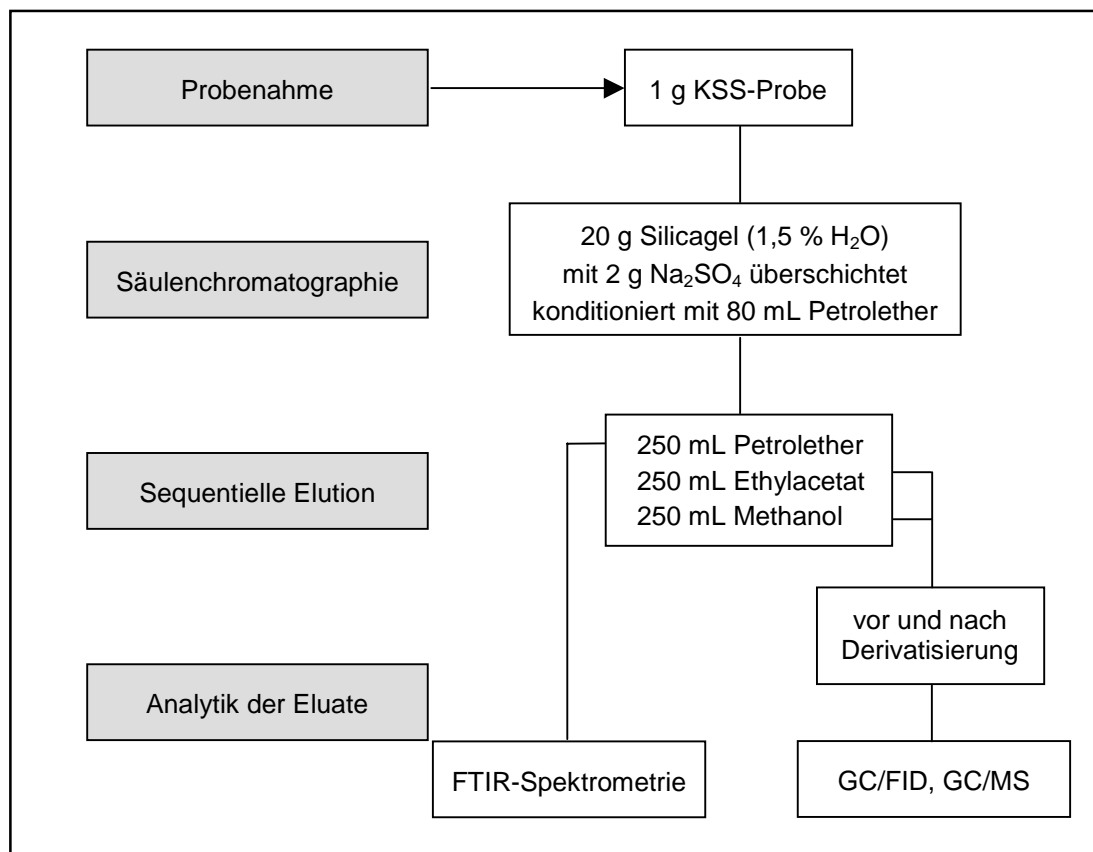


Abb. 4.1: Aufarbeitungsschema der mineralöhlhaltigen nwmb KSS

Die Fraktionen wurden eingengt (Rotationsverdampfer Rotavapor RE 111 mit Heizbad 461 und Vacobox B-160, Fa. Büchi Laboratoriumstechnik) und das Petrolether-Eluat im Stickstoffstrom bis zur Trockene abgeblasen. Nach gravimetrischer Bestimmung wurde diese unpolare Fraktion infrarotspektrometrisch untersucht. Die Ethylacetat- und die Methanol-Fractionen wurden auf 5 mL eingengt. Davon wurde ein Aliquot in ein GC-Vial überführt und direkt der gaschromatographischen Analyse unterzogen. Ein zweites Aliquot gelangte zur Derivatisierung, während der Rest als Rückstellprobe bei -20 °C im Gefrierschrank gelagert wurde.

Methylierungsreaktionen

Die Derivatisierung dient der Erfassung der freien Fettsäuren, der langkettigen synthetischen Ester (z.B. der Trimethylolpropanester) sowie der Glycerintrioleate und des Lardöls. In der Regel werden die Vertreter dieser Substanzklassen umgeestert, wobei in der Literatur zahlreiche Verfahren beschrieben werden, die sich durch die Wahl des Derivatisierungsreagenz unterscheiden. Geläufig sind vor allem Methylierungen mit Methanol/Schwefelsäure oder BF_3 /Methanol als gängige Reagenzien-gemische [112-115] sowie Silylierungsreaktionen, z.B. mit Trimethylchlorsilan [116]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die genannten Verbindungen unter Einwirkung des Reagenz Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) in ihre leicht chromatographierbaren Methylester überführt [117]. Für diese Reaktion wurden 800 μL der zu derivatisierenden Fraktion mit 200 μL TMSH in ein Reaktiv-Vial gegeben und dieses für 15 Minuten auf 105 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Probenlösung in ein GC-Vial überführt und gaschromatographisch analysiert.

Esterbasierte KSS

Proben des Esterschmierstoffs 9104 wurden nicht weiter aufgereinigt. Die Hauptesterkomponenten sind gut gaschromatographierbar, und als interessierendes Additiv war lediglich BHT zugesetzt, welches getrennt von den Fettsäureestern die GC-Säule passiert [28, 62]. Als Vorbereitung für die GC-Analytik genügte es, 100 mg Ester in 10 mL Ethylacetat zu lösen. Nach weiterer Verdünnung wurden die Lösungen direkt analysiert.

Clean-up Miniaturisierung

Im Hinblick auf eine praxisorientierte Clean-up Prozedur von KSS, bei der es darauf ankommt, schnell und zuverlässig Aussagen zum qualitativen Zustand einer meist größeren Anzahl an Schmierstoffproben zu erhalten, wurden Zusatzversuche durchgeführt, um die säulenchromatographische Aufarbeitung zu miniaturisieren.

Die 20 g Kieselgelsäule wurde durch 3 mL-Festphasenextraktions-Kartuschen ersetzt (Füllung: 1 g Silica Gel 7086-07, BAKERBOND), und es wurde wie in Abbildung 4.2 aufgezeigt vorgegangen. Diese Aufarbeitungen wurden zunächst mit definierten Standardlösungen durchgeführt, bevor reale KSS-Proben zum Einsatz kamen. Die Standardlösungen wurden aus einem Ur-Mischstandard angesetzt, der je 10 µg/µL Triphenylphosphat, Triolein, Hexadecanol und Ölsäure sowie je 1 µg/µL BHT und Methylbenzotriazol enthielt. 500 mg eines Grundöls wurden mit 500 µL dieser Mischstandardlösung dotiert und 50 mg der somit 1,0 bzw. 0,1 % Additive enthaltenden Ölprobe aufgearbeitet.

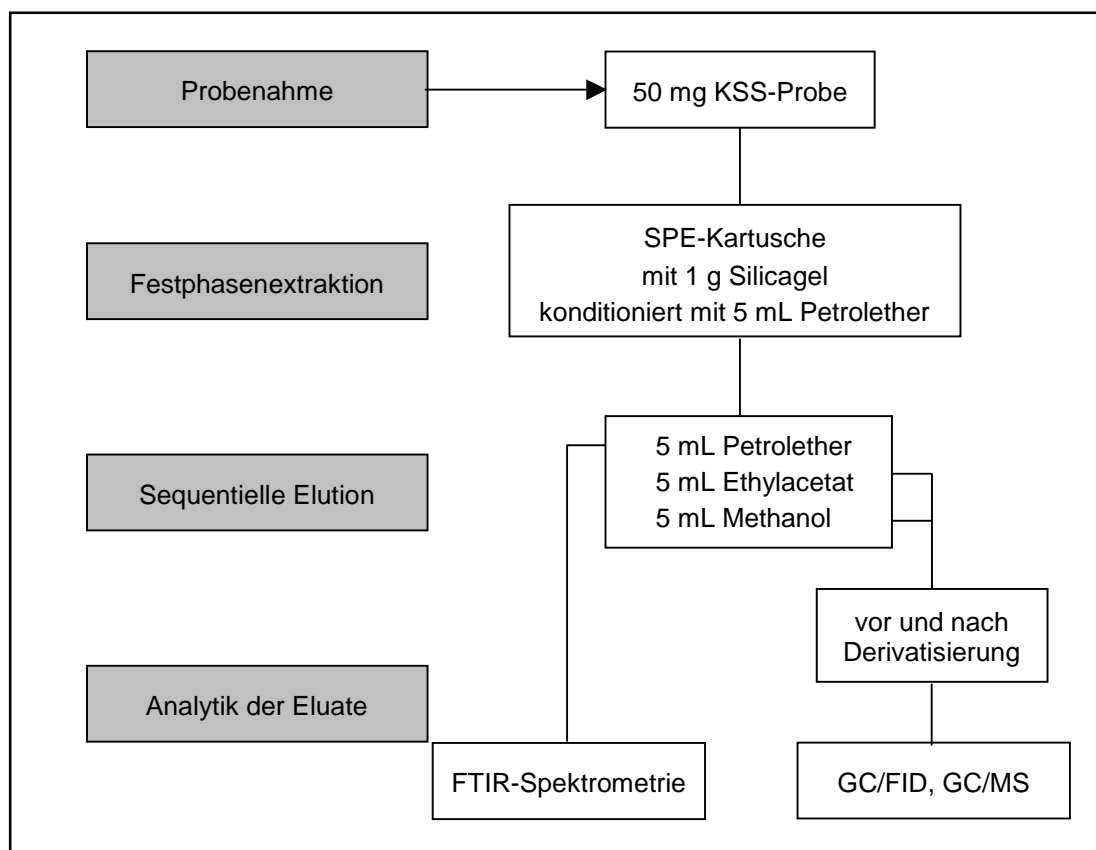


Abb. 4.2: Miniaturisierte Aufarbeitung der KSS-Proben

4.8.2 GC- und GC/MS-Analytik

Im GC/FID-Screening ist es möglich, Konzentrationsveränderungen der Hauptinhaltsstoffe der KSS bzw. einen Eintrag produktfremder Verbindungen festzustellen. Die aufgereinigten organischen Eluate bzw. die Lösungen der esterbasierten KSS wurden am GC/FID auf Veränderungen ihrer Peakmuster (fingerprint-Analytik) und

zur Quantifizierung ihrer Inhaltsstoffe untersucht. Die Quantifizierung der Einzelstoffe erfolgte dabei über externe Kalibrierung mit den in Kap. 4.10 aufgeführten Referenzchemikalien. Die Gehalte der Fettsäuremethylester wurden durch Kalibrierung mit einer homologen Reihe von Standardsubstanzen bestimmt.

Die Quantifizierung der Esterkomponenten des KSS 9104 sowie der Fettsäureester des Ecocut, bei denen es sich jeweils um die 2-Ethylhexylester verschiedener Fettsäuren handelt, stützte sich auf eine Kalibrierung mit Palmitinsäuremethylester, da für diese Substanzen keine Referenzmaterialien zur Verfügung standen. Die Quantifizierung der Methylderivate des Trimethylolpropanesters und des Lardöls erfolgte aus demselben Grund über Kalibrierung mit methyliertem Glycerintrioleat.

Nachfolgend sind die der gaschromatographischen Bestimmung zugrunde liegenden Geräte und Meßparameter zusammengestellt. Die Temperaturprogrammierung wurde den analytischen Anforderungen entsprechend modifiziert.

Geräteparameter: GC/FID

Meßgerät	Gaschromatograph HP 5890 A II, Autosampler HP 7673, beide Fa. Hewlett Packard
Detektor	Flame Ionisation Detector (FID)
Injektor	Split/splitless-liner, splitless 0,75 min, Injektionsvolumen 1 µL
Trennkapillare	DB-5: 30 m, 0,25 mm i.D., 0,25 µm Filmdicke, Fa. J&W Scientific
Trärgas	Helium 4.6 (10 psi)
Temperaturprogramm	60 °C (1 min) → 10 °C/min → 150 °C (0 min) → 5 °C/min → 300 °C (10 min)

Neben der Zuordnung der Inhaltsstoffe durch Peakmustervergleich mit den technischen Standards und Retentionszeitvergleich mit den Referenzsubstanzen wurde zur Substanzidentifikation zusätzlich mit massenselektiver Detektion gearbeitet. Die KSS-Lösungen wurden dazu mittels GC/MS-Technik im Full Scan Mode (Massenbereich 50 - 800 amu) bzw. in Einzelfällen auch im Selected Ion Monitoring (SIM) Mode gemessen. Die aus der Elektronenstoßionisation (EI) resultierenden charakteristi-

schen EI-Massenspektren sind in Massenspektrenbibliotheken abgelegt, die zur Substanzidentifikation herangezogen wurden.

Das Auswerteprogramm ermöglichte zudem den Vergleich mit einer eigenen, aus den Rohstoff- und Referenzmaterialien angelegten Benutzerbibliothek sowie den Referenz-Massenspektrenbibliotheken des National Institut of Standard & Technology (NIST-Library) und der Wiley-Bibliothek.

Die Geräte- und Meßparameter der GC/MS-Analysen sowie einige der wichtigsten Massen der im SIM-Mode untersuchten Fragmentationen sind der nachstehenden Aufstellung zu entnehmen.

Geräteparameter: GC/MS

Meßgerät	Gaschromatograph HP 5890 A II, Autosampler HP 7673, beide Fa. Hewlett Packard
Detektor	HP 5970 B (MSD), EI mit 70 eV
Injektor	KAS 2, Fa. Gerstel, Split 1:5, Temperaturprogramm: 60 °C (1 min) → 12 °C/s → 120 °C (2 min) → 12 °C /s → 350 °C (2 min), Injektionsvolumen 1 µL
Trennkapillare	DB-5 und DB-5MS, jeweils 30 m, 0,25 mm i.D., 0,25 µm Filmdicke, beide Fa. J&W Scientific
Trärgas	Helium 4.6 (8 psi)
Temperaturprogramm	60 °C (1 min) → 10 °C/min → 150 °C (0 min) → 5 °C/min → 300 °C (10 min)
Meßmodus	Full scan-Mode (Massen 50-800 amu)
Datenaufnahme	HP ChemStation MS59940 (HP-UX series), HP98594L rev.7.0
Fragmentationen [m/z]	Fettsäureisooctylester : 112 Fettsäurealkohole : 59, 73, 87 Palmitin-/Ölsäureester : 239, 256 / 264, 282 BHT : 205, 220 Methyl-1H-benzotriazol : 77, 104, 133 Triphenylphosphat : 326

4.8.3 Headspace-GC/MS

Zur Erfassung leichtflüchtiger Verbindungen wurden jeweils 6 mL der KSS-Proben in ein 20 mL Headspace-Vial überführt. Unter Anwendung eines Ion Trap Detectors mit Elektronenstoßionisation wurden im Full Scan Mode Veränderungen der Peakmuster festgehalten bzw. sich bildende Abbauprodukte oder Eintragungen identifiziert. Zur Substanzidentifizierung wurden die Massenspektren der Proben mit Hilfe der Spektrenbibliothek zugeordnet.

Zur Bewertung der Strukturvorschläge und Substanzidentifizierung dienten die Kriterien Purity, Fit und Rfit. Eine Suche nach Reinheit (Purity) mißt die Ähnlichkeit des Probenspektrums mit dem ausgewählten Bibliotheksspektrum. Ein Purity-Wert von 100 bedeutet identische Massenlisten und proportionale lokal normierte Peakintensitäten. Der Fit gibt den Grad an, bis zu dem das Bibliotheksspektrum im unbekannten Probenspektrum enthalten ist. Ein hoher Fit-Wert mit einer geringen Purity deutet an, daß das unbekannte Spektrum aus einer Mischung besteht, die den Stoff des Bibliothekseintrags enthält oder daß beide Substanzen eine gemeinsame Grundstruktur aufweisen. Der Rfit mißt den Grad, bis zu dem das unbekannte Spektrum in dem Bibliotheksspektrum enthalten ist. Ein Fit oder Rfit von 80 oder darüber deutet auf eine enge Verwandtschaft beider Substanzen hin. Ein Wert von 60 oder mehr bedeutet gemeinsame Strukturelemente.

Geräteparameter: Headspace-GC/MS

Meßgerät	Varian 3400, Fa. Varian, Headspacesampler HP 19395A
Detektor	Ion Trap Detector, ITD 800, Fa. Finnigan
Ionisierungsenergie	70 eV (EI)
Trennkapillare	DB-624, 30 m, 0,32 mm i.D., 1,8 µm Filmdicke
Trärgas	Helium 4.6, 1 mL/min
Split	1:5
Headspaceparameter	Vialtemp.: 80 °C, Looptemp.: 90 °C, Transferlinetemp.: 100 °C
Temperaturprogramm	40 °C (5 min) → 10 °C/min → 250 °C (10 min)

4.9 Elementanalytik

4.9.1 Aufschluß des Probenmaterials

Für die Bestimmung der Elementgehalte in den KSS-Proben war es notwendig, die Elemente in Lösung zu bringen. Ein geeignetes Aufschlußverfahren zur Vorbereitung der KSS stellt der mikrowellenunterstützte Druckaufschluß dar. Dazu werden ca. 0,2 g der Ölprobe in Teflon-Hochdruckgefäße eingewogen, mit 10 mL 65 %iger Salpetersäure sowie 2 mL 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung versetzt und zunächst ca. 1 Stunde offen im Abzug stehengelassen. In dieser Zeit reagiert das organische Material unter heftiger Kohlendioxidentwicklung. Anschließend werden die Proben in der Mikrowelle unter Anwendung eines temperatur- und druckgesteuerten Programms aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen werden die klaren Lösungen in einen 20 mL Meßkolben überführt, mit 10 %iger Salpetersäure bis zum Nennvolumen aufgefüllt und zur Messung an der ICP-OES in Polypropylengefäße überführt.

Geräteparameter: Mikrowellenaufschluß

Aufschlußgerät Mikrowelle, CEM Corporation, MDS 2000, 650 Watt, Vessel

Aufschlußprogramm

<u>Stage</u>	1	2	3	4	5
power [%]	100	100	100	100	100
pressure [psi]	10	20	40	50	58
Time [min]	10	10	10	10	10
Tap [min]	3	3	3	5	10
Temp [°C]	120	150	170	190	190

Tap: time at parameter

Der Aufschluß der Schleifschlämme konnte nicht mit Mikrowellenunterstützung erfolgen, da sich die Metallspäne in die Druckaufschlußgefäße der Apparatur einbrennen und diese somit stark beschädigen würden. Die Metallschlämme wurden durch Königswasseraufschluß für die Analytik vorbereitet. Dazu wurde 1 g Späne in einen 100 mL Meßkolben eingewogen und vorsichtig mit 10 mL 65 %ige Salpetersäure

versetzt. Danach wurden 30 mL 37 %ige Salzsäure zugegeben, auf den Meßkolben ein mit 10 %iger Salpetersäure gefüllter Göckelaufsatz aufgesetzt und so über Nacht stehengelassen. Anschließend wurde die Lösung langsam auf 200 °C erhitzt und zwei Stunden gekocht. Beim Abkühlen wurde die Salpetersäure aus dem Göckelaufsatz in den Meßkolben gesogen und dieser danach bis zum Nennvolumen mit Seralpurwasser aufgefüllt. Für die analytische Bestimmung wurde die Lösung filtriert und in Probengefäße überführt.

Für einen methodischen Vergleich wurden exemplarisch der frische und gebrauchte KSS Ecocut sowie die zugehörige Schleifschlammprobe mittels Naßveraschung aufgeschlossen. Dazu wurde 1 g KSS bzw. Schleifschlamm in ein 250 mL Quarzbecherglas eingewogen und mit 10 mL konz. H_2SO_4 versetzt. Das Glas wurde mit einem Uhrglas abgedeckt und langsam auf 130 °C erhitzt. In dieser Weise wurde die Probe zwei Stunden verkohlt. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand in 5 mL HClO_4 (70-72 %ig) und 10 mL 65 %iger HNO_3 gelöst und bei 200 °C bis zur Trockne abgeraucht. Der verbleibende Rückstand wurde in 10 mL 10 %iger HNO_3 aufgenommen und mit Seralpurwasser auf 50 mL aufgefüllt.

4.9.2 ICP-OES-Meßtechnik

Die Bestimmung der Elementgehalte erfolgte durch Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma als Anregungsquelle (ICP-OES). Das verwendete Spektrometer bietet die Möglichkeit, die Emissionslinien simultan (sim.) mit einem Polychromator oder sequentiell (seq.) zu messen. Die Quantifizierung der zu bestimmenden Elemente erfolgte über die Intensität charakteristischer Linien.

Die Problematik der Elementbestimmung der Schleifschlämme resultiert daraus, daß sie einen über 90 %igen Eisenanteil aufweisen. Dadurch mußten geeignete Wellenlängen gefunden werden, die nicht durch die Emissionsbanden des Eisens gestört wurden, aber empfindlich genug waren, um auch gering konzentrierte Elemente der Legierungen zu erfassen. Die Ermittlung dieser Wellenlängen erfolgte durch Vergleich der Profile einer aufgeschlossenen Schleifschlammprobe und einer hochkonzentrierten Eisenlösung.

Die Kalibrierung der Meßreihen der Schleifschlammlösungen mit einem Multielementstandard umfaßte den Konzentrationsbereich von 0,2 bis 50 mg/L. Die Lösungen wurden zur Bestimmung der Spurenelemente konzentriert und zur Quantifizierung der Makroelemente Fe, Mn, Mo, Ni und Cr 1:100 verdünnt gemessen. Die Kalibrierung der Messungen der Kühlschmierstofflösungen, die aufgrund der erwarteten niedrigen Elementgehalte mit den empfindlichsten Wellenlängen durchgeführt wurden, deckte den Konzentrationsbereich 0,05 bis 5 mg/L ab.

In Tabelle 4.12 sind die gewählten Elementwellenlängen sowie ihre Eignung für KSS und Schleifschlämme (SS) hinsichtlich Empfindlichkeit und Störungsfreiheit angegeben.

Tab. 4.12: Emissionslinien der ICP-OES-Multielementanalyse

Element		Wellenlänge [nm]	geeignet für...
Aluminium	Al	226,922 sim.	KSS
	Al	396,152 sim.	KSS / SS
Bor	B	249,678 sim.	KSS
	B	208,959 seq.	KSS / SS
Cadmium	Cd	226,502 sim.	KSS
	Cd	228,802 seq.	KSS / SS
Chrom	Cr	205,552 sim.	KSS
	Cr	206,149 seq.	SS
Eisen	Fe	239,562 seq.	SS
	Fe	259,940 sim.	KSS / SS
Mangan	Mn	257,610 sim.	KSS
	Mn	293,306 seq.	SS
	Mn	403,076 seq.	SS
Molybdän	Mo	202,020 sim.	KSS
	Mo	203,844 seq.	KSS / SS
Nickel	Ni	231,604 sim.	KSS / SS
Phosphor	P	178,229 seq.	KSS / SS
	P	214,914 sim.	KSS / SS
Blei	Pb	220,353 sim.	KSS / SS
	Pb	220,353 seq.	KSS / SS
Schwefel	S	180,676 seq.	KSS / SS
Vanadium	V	289,332 seq.	KSS / SS
	V	311,071 sim.	KSS
Wolfram	W	207,911 seq.	KSS / SS
	W	209,475 seq.	KSS
Zink	Zn	213,856 sim.	KSS / SS

Geräteparameter: ICP-OES

Meßgerät	Atomemissionsspektrometer JY 70 Plus, Fa. Isa Jobin Yvon, 900 W Generatorleistung
Zerstäubertyp	Cross-flow-Zerstäuber, 2,6 - 3,1 bar
Autosampler	Fa. Gilson/Abimed, Modell Gilson 222
Meßparameter	Probenverbrauch: 1 mL/min, Spüllösung: 10 %ige HNO ₃ Spülzeit: 60 Sekunden
Gasflüsse (Argon)	Plasma-Gas 12 L/min, Zerstäuber-Gas 0,3 L/min Coating-Gas 0,2 L/min, Carrier-Gas 0,6 L/min
Gasversorgung	Argon 4.6, Stickstoff 5.0, Fa. Linde
Spektrometer	Poly- und Monochromator, stickstoffgespült (4 L/min)
Integrationszeiten	simultan: 10 Sekunden, sequentiell: 2 Sekunden

4.10 Verwendete Chemikalien**Referenzsubstanzen**

Als Referenzsubstanzen, Dotierlösungen und Arbeitsstandards für die organische Einzelstoffanalytik wurden 10 µg/µL Urstandards einzelner ggf. auch mehrerer Substanzen angesetzt. Dazu wurden 10,0 mg ± 0,1 mg Substanz in einen 10 mL Meßkolben eingewogen und in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Die Lagerung der Urstandardlösungen erfolgte bei -20 °C im Gefrierschrank.

- Fettsäuremethylester (geradzahlig, gesättigte C₈-C₁₈-Verbindungen sowie geradzahlig, einfach und mehrfach ungesättigte C₁₆- und C₁₈-Methylester), mind. 95 % chem. Reinheit, SIGMA-ALDRICH
- Fettsäuren (geradzahlig, gesättigte C₈-C₁₈- Carbonsäuren sowie geradzahlig, einfach und mehrfach ungesättigte C₁₆- und C₁₈-Carbonsäuren), mind. 95 % chem. Reinheit, SIGMA-ALDRICH und THETAKIT
- Fettalkohole (geradzahlig, gesättigte C₈-C₁₈-Verbindungen), mind. 95 % chem. Reinheit, SIGMA-ALDRICH
- Rizinusöl [8001-79-4], SIGMA-ALDRICH

- 2,6-Di-*tert*-butylmethylphenol (BHT) [128-37-0], Triphenylphosphat [115-86-6], beide MERCK
- 1,2,3-Tri[*cis*-9-octadecenoyl]glycerol (Glycerintrioleat) [122-32-7], SIGMA-ALDRICH
- Bis[2-ethylhexyl]amin (Diisooctylamin) [106-20-7], 5-Methylbenzotriazol [136-85-6], beide LANCASTER

Lösungsmittel und sonstige Chemikalien

- Aceton, Ethylacetat, Heptan, Isohexan, Isopropanol, Methanol, n-Pentan, Petrolether, Toluol, Tetrachlorkohlenwasserstoff, alle Lösungsmittel "zur Rückstandsanalyse", BAKER, Deventer, Holland und MERCK, Darmstadt
- Natriumsulfat (wasserfrei), Kaliumhydroxid-Plätzchen, beides p.a., MERCK, Darmstadt
- Kieselgel/Silica 60, 70 – 230 mesh, ICN Adsorbentien, Eschwege
- Florisil, p.a., MERCK, Darmstadt
- Aluminiumoxid (macro-Alumina B Super I), p.a. MERCK, Darmstadt
- TMSH (Trimethylsulfoniumhydroxid), p.a., MACHEREY & NAGEL
- Salzsäure 37 %, p.a., MERCK, Darmstadt
- Salpetersäure 65 %, p.a., MERCK, Darmstadt
- Wasserstoffperoxid 30 %, p.a., MERCK, Darmstadt

4.11 Entsorgungswege

Die Probenaufarbeitung und die analytischen Meßverfahren führten neben dem Anfall nicht mehr verwertbarer Kühlschmierstoffe zur Ansammlung von verunreinigten Chemikalien, Lösungsmitteln und Materialien. Zur Wahrung der Arbeitssicherheit, zur Verhinderung der Kontamination von Mensch und Umwelt sowie zur Schonung finanzieller und materieller Ressourcen wurde neben der vorschriftsmäßigen Entsorgung vor allem die Wiederaufbereitung präferiert.

Angefallene organische Lösungsmittel wurden nach erfolgter Destillation mit für präparative Zwecke ausreichendem Reinheitsgrad dem Institut für Organische Chemie

der TU Braunschweig zugeführt. Restbestände an Isohexan wurden am IWF wieder in die Extraktionsanlage gefüllt. Analytisch untersuchte organische Extrakte wurden in den Lösungsmittelabfällen gesammelt und zentral über das Dezernat für Sicherheit und Entsorgung der TU Braunschweig entsorgt, von wo aus diese der Hochtemperaturverbrennung zugeführt wurden. Größere Mengen KSS wurden ebenfalls über das Dezernat für Sicherheit und Entsorgung bzw. über den Hersteller gemäß Altölgesetz als Altöle entsorgt.

Feste Abfälle aus der Säulenchromatographie, wie Silicagel, SPE-Kartuschen und Filter, wurden im Abzug getrocknet, mit Wasser befeuchtet und über den Hausmüll entsorgt. Die angefallenen ölhaltigen und entölten Metallspäne wurden über das IWF entsorgt, von wo aus sie zur Verbrennung gelangten.

Nicht mehr benötigte Säuren und Laugen aus der Bestimmung der Verseifungszahlen wurden neutralisiert und in das Abwassersystem geleitet. Die sauren Lösungen aus der Elementanalytik wurden in Plastikkanistern gesammelt und als metallsalzhaltige Spül- und Waschwässer der Aufbereitung zugeführt.

Nicht mehr verwendbare Glasgeräte, wie Pipetten, wurden in der Altglassammlung verwertet, während die GC-Vials mit ihrem Restinhalt getrennt gesammelt und über das Dezernat für Sicherheit und Entsorgung der TU Braunschweig der Sonderabfallverbrennung zugeführt wurden.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Verbesserung der Pilotanlage

5.1.1 Konstruktive Erweiterung

Die ersten Veränderungen der Pilotanlage waren darauf ausgerichtet, die bislang benötigte Dauer einer Entölung von etwa 12 Stunden zu minimieren, und damit die Menge des pro Zeiteinheit entölten Schleifschlammes zu erhöhen. Als Nachteil der Pilotanlage war zunächst die direkte Verbindung der Vakuumpumpe mit beiden Kammern anzusehen, durch die ein Vakuumbetrieb nur in beiden Kammern gleichzeitig möglich war. Dadurch wurde zum einen während der Extraktion Lösungsmittel aus der Kammer abgezogen, welches damit nicht mehr der Entölung zur Verfügung stand, und zum anderen wurde insbesondere bei der letzten Destillation, wenn in der Extraktionskammer bereits der Trocknungsprozeß eingeleitet wird, ein negativer Effekt durch Energieentzug beobachtet. Solange die Destillation unter Vakuum ablief, wurde dabei auch Energie aus der Extraktionskammer abgezogen und konnte somit nicht mehr für die Trocknung genutzt werden. Erst nach Beendigung der Destillation und dem Ablassen des zurückgewonnenen Öls konnte die Vakuumstufe abgestellt und mit dem Trocknungsprozeß begonnen werden. Der gesamte Trocknungsvorgang verzögert sich dadurch um ca. eine Stunde.

Des weiteren verlängerte sich der Waschvorgang dadurch, daß nach der Einwirkzeit das Gemisch aus der Extraktions- in die Destillationskammer abgelassen wurde, welche sich auf gleichem Druckniveau befand. Bei Separierung der Kammern könnte die Extraktion unter Normaldruck ablaufen, aber das Lösungsmittel-Öl-Gemisch durch Anlegen eines Unterdruckes erheblich schneller und vollständiger in die Destillationskammer gesogen werden. So ließe sich ein großer Anteil des an den Spänen haftenden und noch nicht gelösten, viskoserer KSS „mitreißen“.

Aus diesem Grund wurde bereits kurz nach Beginn der Entölungsversuche zwischen den beiden Kammern ein Ventil angebracht, welches eine separate Führung der Kammern und eine Verkürzung der gesamten Entölungszeit ermöglicht.

Unter Mitwirkung des Instituts für Ökologische Chemie wurde die Pilotanlage zudem dahingehend optimiert, daß oberhalb der Extraktionskammer ein Rückflußkühler installiert wurde, um leichtsiedende Verbindungen zu kondensieren und in die Kammer zurückzuführen. Damit wurde verhindert, daß insbesondere das Lösungsmittel durch frühzeitigen Austrag aus der Extraktionskammer der Entölung entzogen wird (vgl. Ergebnisse in Kap. 5.2.1).

Diese Veränderungen führten zur Erweiterung der Pilotanlage am IWF (Abb. 3.4) gemäß Abbildung 5.1. Diese Anlage wurde in den folgenden Entölungen eingesetzt.

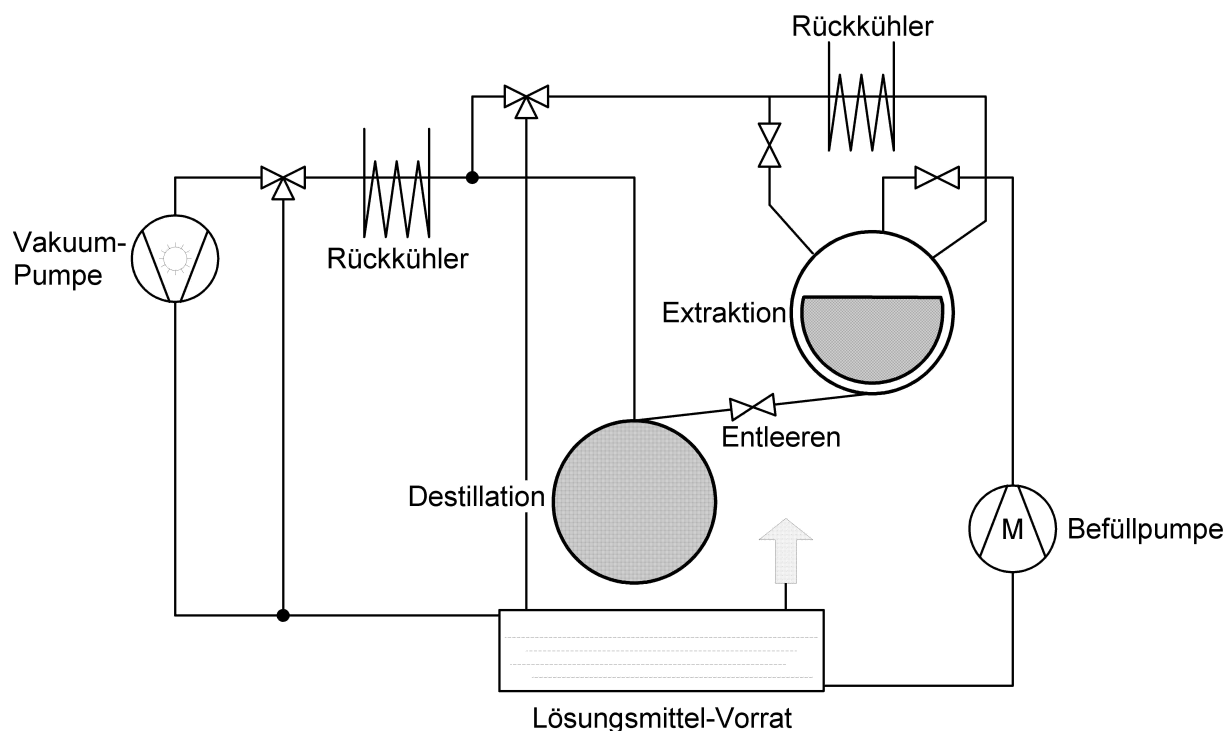


Abb. 5.1: Konstruktiv erweiterte Extraktionsanlage

5.1.2 Restlösungsmittelgehalt der Extrakte

In der Destillationskammer befindet sich nach dem Waschvorgang der extrahierte Schmierstoff. In ersten Untersuchungen zeigte sich, daß unmittelbar nach der Destillation noch Lösungsmittelreste im erhaltenen KSS zurückgehalten wurden. Aufgrund der möglichen Verpuffungsgefahr bestand damit eine Gefahrensituation im Betriebsprozeß und eine direkte KSS-Rückführung wäre nicht möglich gewesen.

Nach Untersuchungen von Langemeyer und Bock (1997) erhöht sich der Flammpunkt durch natürliche Gasaustauschvorgänge mit der Luft innerhalb von ca. 12 Tagen auf seinen ursprünglichen Wert [1].

Eigene Untersuchungen ergaben, daß der Lösungsmittelaustrag aus dem KSS durch Ausstrippen mit Stickstoff in der Destillationskammer auf 10-15 Minuten verkürzt werden kann. Die Abbildungen 5.2a-b zeigen Flammpunkt und Viskosität des extrahierten KSS Variocut ohne bzw. mit 5, 10 und 15minütigem N₂-Stripping gegenüber dem gebrauchten Zustand (Maschinenprobe). Es ist eine Probe dargestellt, die unmittelbar nach Erreichen einer Dampfraumtemperatur von 80 °C ausgestrippt wurde (Δ) und eine andere Probe, die zur Unterstützung des Lösungsmittelaustrags 30 Minuten in der Kammer gehalten wurde, bevor die Stickstoffspülung einsetzte (o).

Abbildung 5.2a zeigt, daß ohne N₂-Stripping die extrahierten KSS im Vergleich zur gebrauchten Probe (190 °C) einen drastisch erniedrigten Flammpunkt von 40 °C aufwiesen. Headspace-Analysen ergaben, daß sie rund 1,5 Volumen-% Lösungsmittelreste enthalten. Durch die Stickstoffspülung verringert sich der Lösungsmittelanteil deutlich, der Flammpunkt im KSS steigt und erreicht nach 15minütigem Ausstrippen etwa den Wert der Maschinenprobe. Ein Einfluß der Verweilzeit des KSS in der Destillationskammer vor der Stickstoffspülung gegenüber dem sofortigen Ausstrippen wird anhand der Flammpunkte nicht deutlich.

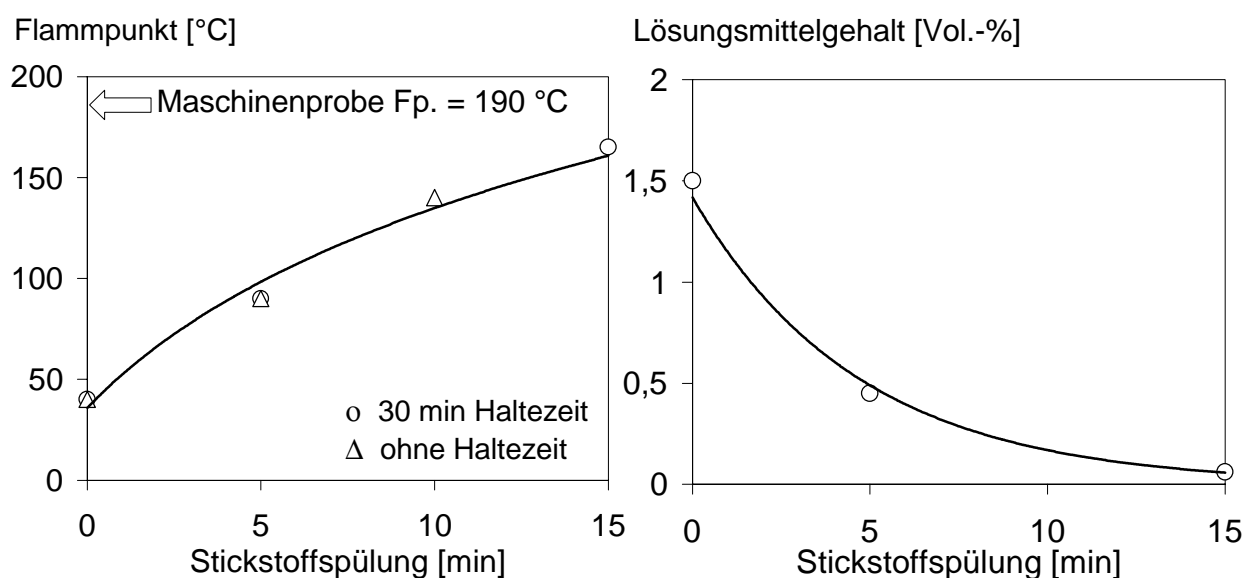


Abb. 5.2a: Flammpunkt und Lösungsmittelgehalt des KSS Variocut in Abhängigkeit der Stickstoffspülung und Verweilzeit in der Destillationskammer

In Abbildung 5.2b ist ersichtlich, daß die Viskosität der extrahierten Proben gegenüber dem gebrauchten KSS ($19,1 \text{ mm}^2/\text{s}$) erniedrigt ist. Es zeigt sich auch, daß eine 30minütige Haltezeit des KSS in der erhitzten Destillationskammer die Viskosität beeinflusst. Es werden bereits vor der Stickstoffspülung Lösungsmittelspuren ausgetragen und die Viskosität des KSS steigt mit $17,2 \text{ mm}^2/\text{s}$ gegenüber dem KSS ohne Haltezeit ($14 \text{ mm}^2/\text{s}$) deutlich an. Durch die anschließende Stickstoffspülung wird im extrahierten KSS etwa der Wert der Maschinenprobe erreicht. Die Stickstoffspülung ohne diese Haltezeit genügt dagegen nicht, um die Ausgangsviskosität zu erhalten. Versuche mit Haltezeiten von 60 Minuten brachten keine weiteren Vorteile.

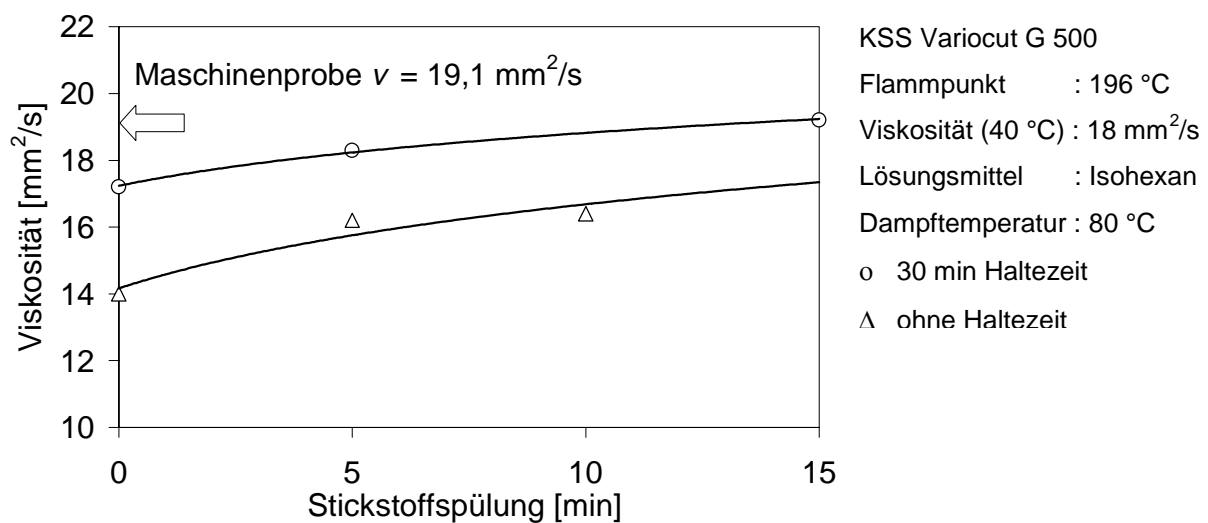


Abb. 5.2b: Viskosität des KSS Variocut in Abhängigkeit von der Stickstoffspülung und Verweilzeit in der Destillationskammer

Eine vollständige Lösungsmittelentfernung im Recyclat und eine Viskosität bzw. ein Flammpunkt wie im gebrauchten KSS sind somit durch ein 30minütiges Zurückhalten des extrahierten KSS in der aufgeheizten Destillationskammer (Dampftemperatur 80 °C) mit anschließender 15minütiger Stickstoffspülung zu erreichen.

5.2 Optimierung der Extraktion

5.2.1 Lösungsmittel und Extraktionssystem

Folgende Überlegungen lagen im Vorfeld der Untersuchungen der Auswahl geeigneter Lösungsmittel zugrunde:

- Ab einer Siedetemperatur $>120\text{ °C}$ beginnt die Zersetzung des Grundöls, und metallkatalysierte Oxidationsreaktionen der Additive können einsetzen [18].
- Polare Lösungsmittel greifen mit der Zeit das Schwarzblech der Anlage an.
- Halogenierte Lösungsmittel sollten aus Gründen des Gesundheits- und Umweltschutzes in großtechnischer Anwendung gemieden werden.
- Das Lösungsmittel sollte sowohl mineralölbasierte als auch native KSS sehr gut lösen können.
- Das Lösungsmittel sollte aufgrund seiner Stoffdaten (z.B. geringe Viskosität und niedriger Siedepunkt) auf gute Extraktions- und Destillationseigenschaften schließen lassen.
- Die Stoffeigenschaften sollten einen sicheren Betrieb der Anlage garantieren.

Löslichkeitsversuche zeigten, daß unpolare bis schwach polare Lösungsmittel für die Extraktion in Frage kommen.

Lösungsmittel-Öl-Gemische aus ersten Versuchen an der Anlage spiegelten einen direkten Zusammenhang zwischen Viskosität und Ölgehalt des Gemisches wider. Abbildung 5.3 zeigt exemplarisch die Ergebnisse einer KSS-Extraktion mit jeweils 45minütigem Einwirken des Lösungsmittels.

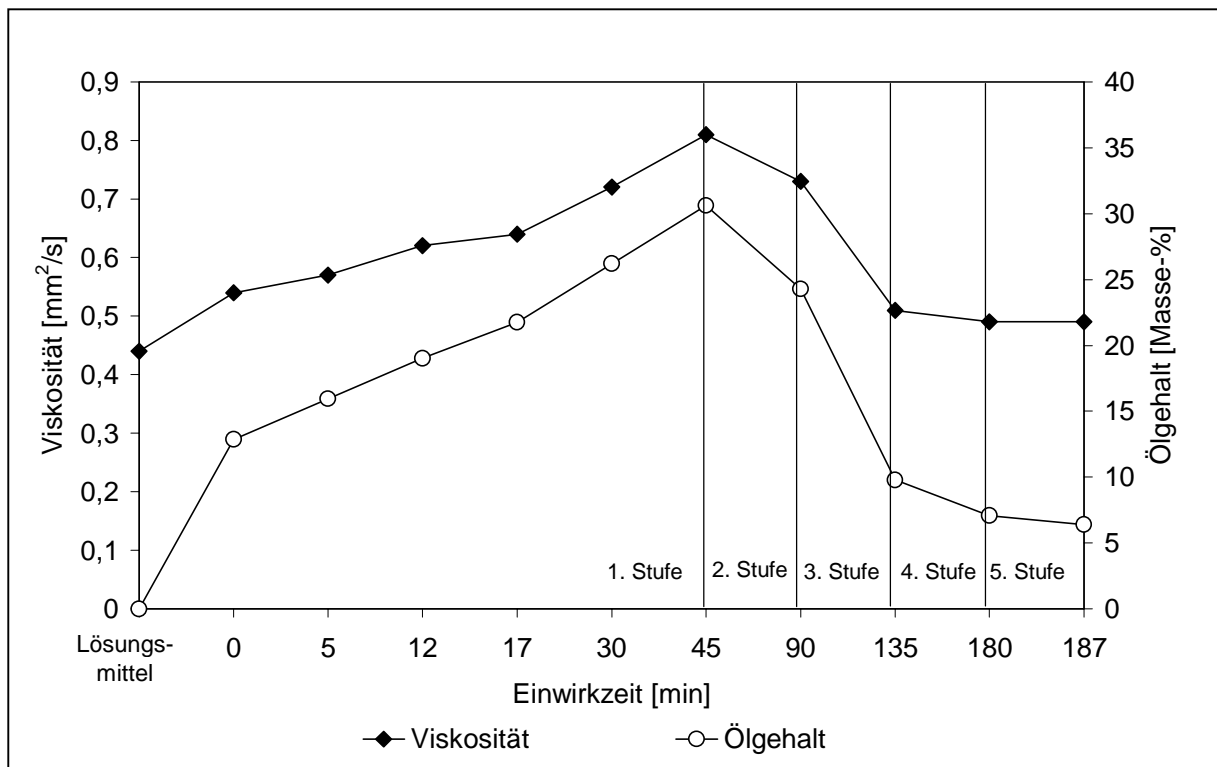


Abb. 5.3: Viskositäts/Ölgehalts-Verhältnis eines Lösungsmittel-Öl-Gemisches

Die Grafik verdeutlicht die hohe Effizienz der ersten Extraktionsstufen. Innerhalb der ersten Stufe nimmt das Lösungsmittel über 35 Gew.-% Öl auf, wodurch sich die Viskosität verdoppelt. In der zweiten Stufe können im gleichen Zeitraum nur knapp 25 % Gew.-% KSS aus den immer stärker verdichteten Spänen herausgelöst werden. In den weiteren Prozeßstufen sinkt die Ölausbeute pro Zyklus auf unter 10 %.

Es ist kaum möglich, in den Spänen mit weniger als vier oder fünf Extraktionsstufen einen Restölgehalt von $< 1 \%$ zu erreichen, da der Metallabrieb aus sehr kleinen Partikeln mit einer durchschnittlichen Korngröße von $36 \mu\text{m}$ besteht und folglich die Oberfläche und die herrschenden Bindungskräfte sehr groß sind [90]. Auch wird die Zugänglichkeit des Lösungsmittels durch die Verdichtung der Späne reduziert, die nur durch eine Bewegung des Extraktionsgutes verhindert werden kann.

Abbildung 5.4 stellt die an der Anlage realisierbaren Ausführungsmöglichkeiten der Extraktionssysteme graphisch dar und listet die erwartete Vor- und Nachteile auf. Neben dem einfachen Einwirken des Lösungsmittels auf den Schleifschlamm („Stationärer Korb“) bestand die Möglichkeit, durch Ultraschall („Stationärer Korb mit Ultraschall“) bzw. Rotation des Extraktionsgutes („Rotierender Drehkorb“) die Extraktion zu unterstützen. Durch den Einbau des zusätzlichen Kühlers oberhalb der Extraktionskammer konnte zudem eine vierte, nicht explizit dargestellte Variante umgesetzt werden, in der die Entölung durch Rückflußkochen des Lösungsmittels erfolgte.

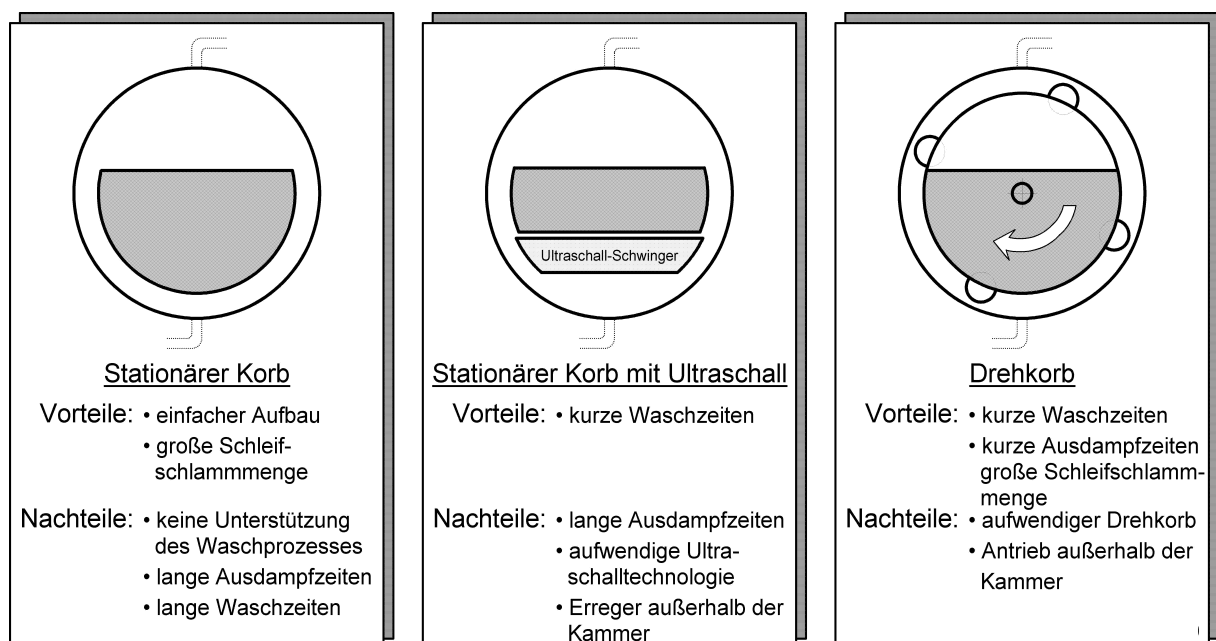


Abb. 5.4: Ausführungsmöglichkeiten der Extraktionskammer und erwartete Vor- und Nachteile

Im Labor wurden diese Systeme simuliert und auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht. Abbildung 5.5 stellt die Entöhlungsleistungen der Extraktionssysteme unter Verwendung der verschiedenen Lösungsmittel dar (Kap. 4.4).

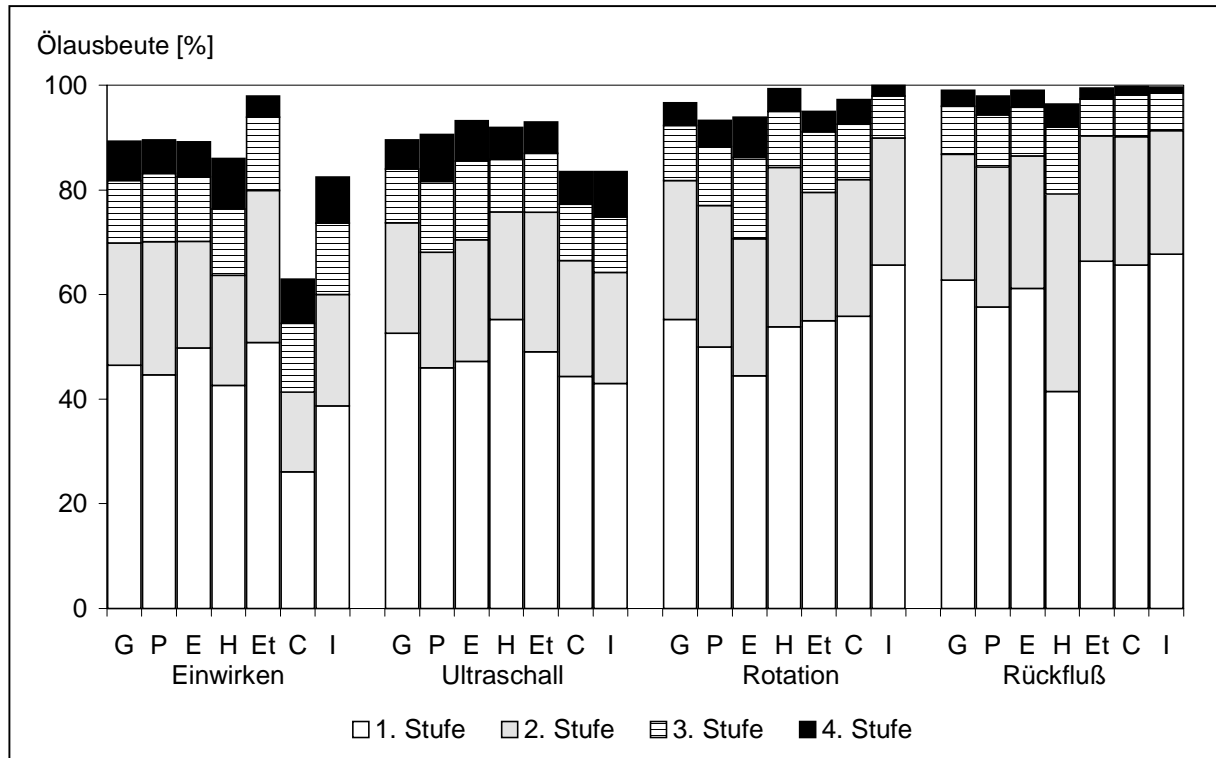


Abb. 5.5: Ölausbeuten der Extraktionssysteme (Gasolin, Pentan, Ether, Heptan, Ethylacetat, Cyclohexan und Isohexan)

Es ist deutlich zu erkennen, daß hier die Ausbeute ebenfalls von den ersten beiden Zyklen bestimmt wird, und die Systeme meist mehr als vier Prozeßstufen für einen Restölgehalt $< 1\%$ benötigen. Interessant ist, daß die Ultraschallvariante mit ca. 85 % Ölausbeute keine besseren Resultate liefert als das alleinige Einwirken. Dieses Ergebnis wurde durch die Versuche im halbtechnischen Maßstab bestätigt. Der Einbau eines Ultraschallschwingers unterhalb des Extraktionskorbes blieb ohne nennenswerte Auswirkungen auf die Ölausbeute pro Zyklus. Dadurch konnten durch den Ultraschalleinsatz die erhofften kurzen Waschzeiten nicht realisiert werden. Diese Variante wurde deshalb nicht weiter verfolgt, zumal weitere Nachteile für die Prozeßführung in Kauf genommen werden müßten (vgl. Abbildung 5.4).

Ergiebiger verliefen die Laborextraktionen unter Rückflußkochen des Lösungsmittels und mit rotierendem Extraktionsgut, deren Ausbeuten rund 95 % betrugen. Dabei führt die Extraktion mit siedendem Lösungsmittel gerade in der ersten Stufe oftmals zu Ölausbeuten über 60 %.

Die Rücklaufdestillation in Kombination mit dem Unterdruck-unterstützten Überlauf in die Destillationskammer erwies sich auch im Praxismaßstab als die effektivste Variante, die z.T. bereits nach der vierten Stufe einen Ölgehalt kleiner 1 % erreichte.

Dagegen konnte sich das Prinzip des rotierenden Drehkorbes, bei der der Schleifschlamm als Schüttgut in eine mit Vlies ausgekleidete Trommel eingefüllt wird, im Praxistest am IWF nicht bewähren. Beim Drehen des Extraktionsgutes kam es zu einer zunehmenden Verklumpung der Späne und vermehrtem Austritt von Schleifschlamm durch das hochbeanspruchte Filtervlies. Die Verdichtung hatte eine verringerte Ölausbeute zur Folge, während der Späneaustritt die Anlage verunreinigte und Leitungen verstopfte.

Anhand der Erkenntnisse erweist sich der Einsatz eines stationären Extraktionskorbes, in den die ölhaltigen Späne eingebracht werden, sowie die stetige Rückführung des siedenden Lösungsmittels zur intensiven Benetzung des Extraktionsgutes als am ehesten geeignet, innerhalb einer möglichst kurzen Zeit, den Schleifschlamm weitgehend vollständig zu entölen.

In der Vergangenheit wurden bereits Extraktionsversuche mit dem Lösungsmittel Gasolin 40/80 durchgeführt. Dieses Kohlenwasserstoffgemisch siedet zwischen 40 und 80 °C, wodurch Nachteile bei der Prozeßführung entstehen. Zudem enthält dieses Spezialbenzin einen Anteil von bis zu 30 % n-Hexan, welches als neurotoxisch bzw. fortpflanzungsgefährdend eingestuft und damit ein zu ersetzender Gefahrstoff ist [118].

Die Auswahl des Extraktionsmittels erfolgte im Labor auf Basis der Extraktionsergebnisse unter Rückflußkochen des Lösungsmittels. Bei diesem, im weiteren Verlauf der Untersuchungen auch im technischen Maßstab angewendeten, Extraktionsverfahren zeichneten sich die Lösungsmittel Ethylacetat, Cyclohexan und Isohexan durch Erreichen der geforderten Restölgrenze innerhalb der vier Zyklen aus.

Unter Berücksichtigung der geringen und somit energetisch vorteilhaften Siedetemperatur, des damit verbundenen günstigen Trocknungsverhaltens der Metallspäne und im Hinblick auf die Sicherheit des Anlagenbetriebes wurde Isohexan als zukünftiges Extraktionsmittel ausgewählt [119].

5.2.2 Elutionsverhalten des KSS SFO 122

Im Labor sollte zunächst gezeigt werden, daß das gewählte Lösungsmittel Isohexan die Additive vollständig von den Spänen löst, und der Schmierstoff in seiner ursprünglichen Zusammensetzung extrahiert werden kann. Es sollte vor allem ausgeschlossen werden, daß polare Verbindungen aufgrund von adsorptiven Wechselwirkungen an den Metalloberflächen zurückgehalten werden. Dies hätte Minderbefunde bei der Additivquantifizierung und damit eine qualitative Beeinträchtigung des extrahierten KSS zur Folge.

Der Versuch simulierte die Extraktion des Schleifschlammes im stationären Korb, in dem das Lösungsmittel Isohexan in zwei Glassäulen die ölhaltigen Späne nach 10minütiger Einwirkzeit von oben nach unten perkolierte (Kap. 4.5). Die Durchführung erfolgte sowohl bei Raum- als auch bei Siedetemperatur des Isohexans, um zu ermitteln, ob die Extraktion der Additive durch eine Temperaturerhöhung positiv beeinflusst werden kann.

In Tabelle 5.1 sind zunächst die Ölausbeuten beider Versuchsreihen aus fünf aufeinanderfolgenden Elutionen aufgeführt.

Tab. 5.1: Ölausbeuten der Laborsäulen-KSS-Elution

Elutionsstufe	Säule _{60°C} [%]	Säule _{25°C} [%]
1	51,5	49,8
2	27,8	29,5
3	6,2	4,9
4	1,2	0,6
5	0,5	0,4

Anhand dieser Ergebnisse ist zu sehen, daß die Temperaturerhöhung von 35 °C nur einen geringen Einfluß auf die Extrahierbarkeit des KSS hat. Das liegt zum einen darin begründet, daß die Füllhöhe nach Zugabe des Lösungsmittels um fast $\frac{1}{4}$ sinkt, und es so zu einer Verdichtung der Späne kommt. Dadurch wird ein Eindringen des Lösungsmittels und das Herauslösen des KSS für beide Säulen gleichermaßen erschwert. Das Einwirken des Isohexans bei 60 °C ist im Hinblick auf die vorgestellten Varianten in Kap. 5.2.1 als eine fünfte Extraktionsvariante anzusehen, die in ihrer Extraktionsleistung somit dem Einwirken bei Raumtemperatur gleichzustellen ist.

Die erhaltenen Eluate der einzelnen Stufen wurden auf ihre Additivverteilung gaschromatographisch untersucht. Abbildung 5.6 gibt die relative Verteilung der Verbindungen anhand der Flächenwerte im FID-Detektor wieder.

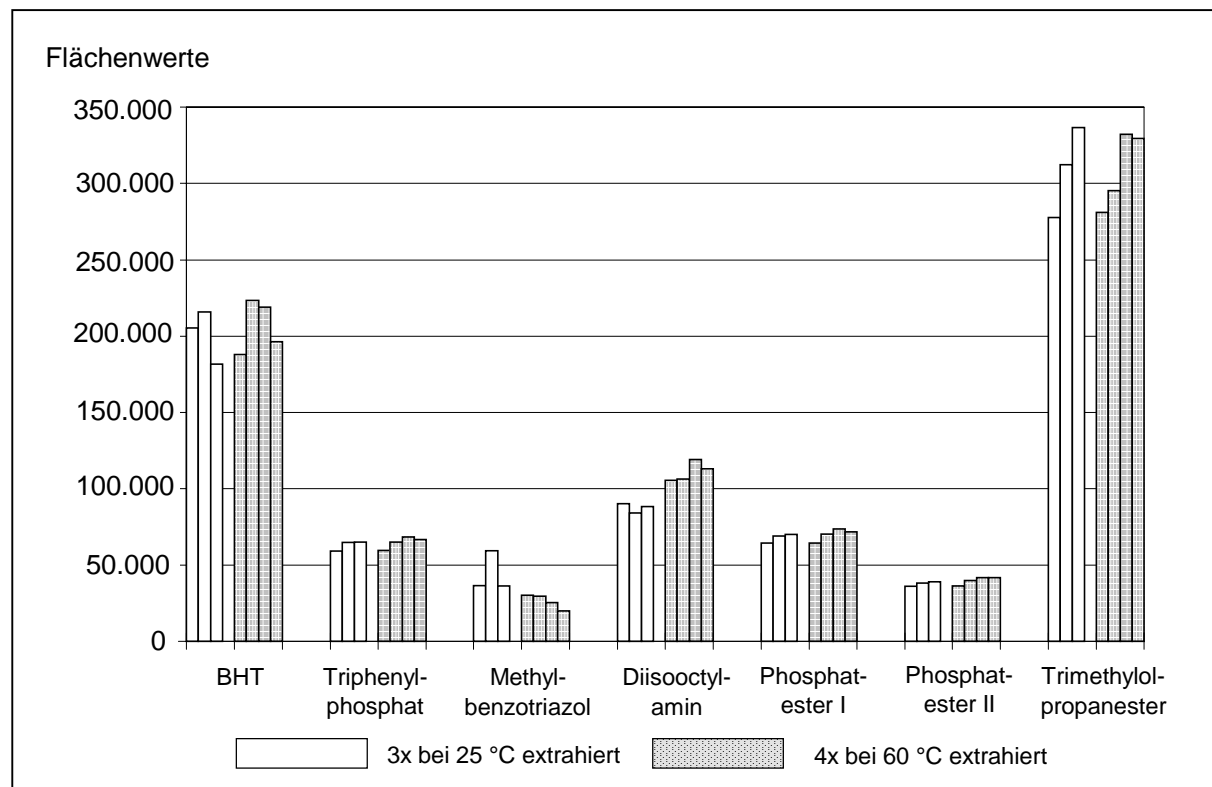


Abb. 5.6: Additivverteilung im KSS SFO 122 nach drei Extraktionen bei 25 °C bzw. vier Extraktionen bei 60 °C

(Ausbeute der 4. und 5. Elution bei 25 °C bzw. der 5. Elution bei 60 °C war zu gering.)

Die Ergebnisse zeigen, daß in sämtlichen Elutionsstufen die gleichen Verteilungsmuster der KSS-Inhaltsstoffe auftreten. Das Isohexan löst den KSS in allen Extraktionszyklen quantitativ von den Spänen, an denen somit offensichtlich keine der interessierenden Verbindungen adsorptiv zurückgehalten wird. Dieses Verhalten wurde durch Aufnahme der IR-Spektren der Eluate bestätigt. Die charakteristischen Banden der Additivkomponenten, hierbei handelt es sich in erster Linie um Absorptionen von Carbonsäure- und Phosphorsäureestern (vgl. Abb. 5.12), waren stets mit gleicher Intensität vorhanden. Aufgrund dieser Untersuchungen war für die nachfolgenden Entölungen im technischen Maßstab eine auf Adsorption zurückzuführende Abmagerung von polaren Additivverbindungen in den extrahierten KSS nicht zu erwarten.

Der Grafik ist auch zu entnehmen, daß die Temperaturerhöhung keine auffällige Löslichkeitsverbesserung einzelner Additivverbindungen bewirkt. Eine derartige Löslichkeitssteigerung wurde allerdings auch hauptsächlich für den Fall erwartet, daß tatsächlich ein adsorptiver Rückhalt der Additive bzw. eine bei Raumtemperatur ungenügende Elutionskraft des Isohexans für die Einzelkomponenten vorgelegen hätte.

Auffällig war die in den Fraktionen registrierte Zunahme an Palmitinsäure-Isooctylester, der bei der GC/MS-Messung durch Nutzung der Spektrenbibliothek identifiziert worden ist. Die Flächenwerte sind in Abbildung 5.7 wiedergegeben.

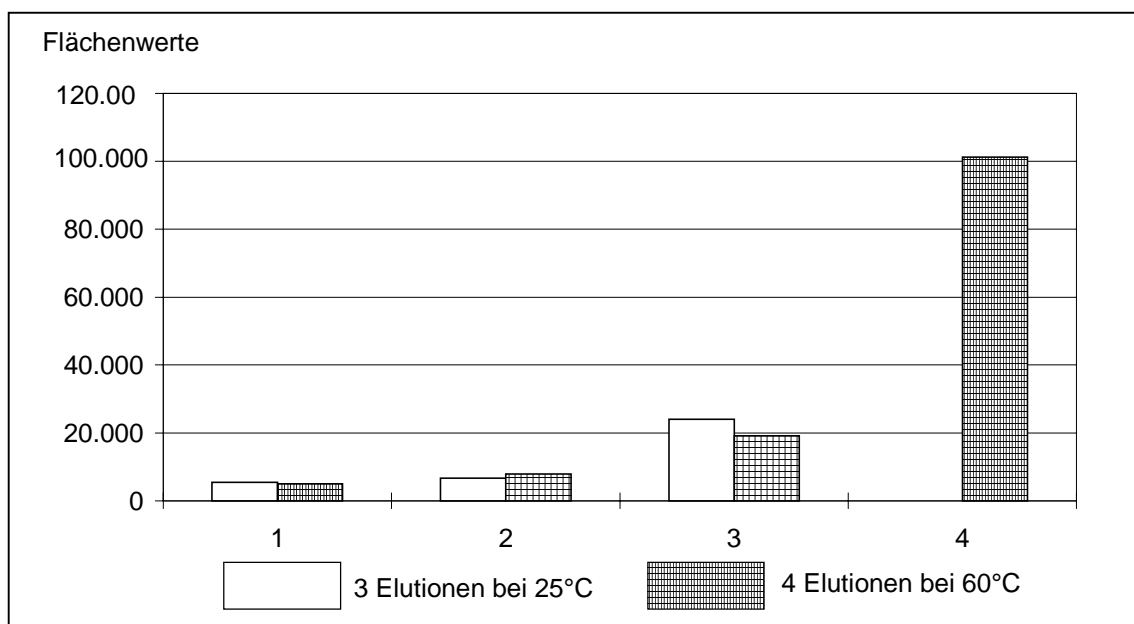


Abb. 5.7: Zunahme des Palmitinsäure-2-Ethylhexylesters bei Elution des SFO 122

Bereits im technischen Additivgemisch, welches das Methylbenzotriazol enthielt, wurde dieser Ester als Verunreinigung nachgewiesen. Da diesem Gemisch herstellerseitig Diisooctylamin (Bis[2-ethylhexyl]amin) als Detergenz zugesetzt war, kann dieser, offenbar z.T. adsorptiv zurückgehaltene Ester möglicherweise auch ein Produkt der im KSS vorliegenden Palmitinsäure und des Amins bzw. unvollständig umgesetzten 2-Ethylhexanols sein. Der Alkohol selbst konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Der Isooctylester wurde im SFO 122 auch nach Mehrfachextraktion am IWF (Kap. 5.6.1) und Entölung durch andere Verfahren detektiert (Kap. 5.9.2). Der Ester hat keinen negativen Einfluß auf die Schmierleistung des KSS, da derartige Verbindungen in nativen Schmierstoffen die Grundölbasis bilden, z.B. im KSS 9104, bzw. in mineralölbasierten KSS häufig als schmierwirksame Additive zu finden sind, z.B. im KSS Ecocut.

5.3 Untersuchungen zur Analytik

5.3.1 Säulenmaterialien zur Ölabtrennung

Zur gaschromatographischen Analyse der Additive in den Schmierstoffen ist es notwendig, die Ölmatrix abzutrennen und die Additivkomponenten anzureichern [18, 27]. Zunächst wurde versucht, entsprechend der Vorgehensweisen von Habboush et al. (1995) bzw. Holweger und Jauch (1987), mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion die polaren Additive aus dem Öl in die Lösungsmittelphase, z.B. Ethanol oder Methanol, zu überführen [120, 121]. Diese Methoden erwiesen sich für die vorliegenden KSS jedoch als nicht geeignet, da der intensive Schüttelprozeß zur Bildung stabiler Emulsionen führte, bei denen keine oder nur eine unzureichende Phasentrennung erfolgte.

Aus diesem Grund wurde im folgenden eine adsorptionschromatographische Aufreinigung angewendet, wie sie sich z.B. für die Bestimmung von Fettsäurealkoholen und -estern [122], Phenol- und Benzotriazolderivaten [123], Tensiden [111, 124] sowie von PAH [125] und anderen Verbindungen [26-29, 110] in Ölen etabliert hat. Zur Erstellung der Clean-up Prozedur für die zu analysierenden nichtwassermischbaren KSS wurde ein Standardöl mit definierten Gehalten technischer Additivgemische hergestellt und dieses über verschiedene Säulen aufgereinigt. Die genaue Zusammensetzung des Standardöls ist in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Tab. 5.2: Zusammensetzung des Standardöls

Technisches Additivgemisch	Anteil am Standardöl
Phosphorsäureester	2 %
Gemisch aus Fettsäuren, Polyalkylen-glycol und Diisooctylamin	2 %
Fettsäureester des Trimethylolpropans	2 %
Polymethylmethacrylat	0,5 %
Benzotriazolderivat	0,5 %
BHT	0,5 %

Jeweils 1 g dieses Öls wurde auf Säulen aus Silicagel (0 %, 1,5 % und 5 % H₂O), Florisil (1,5 % und 5 % H₂O) sowie neutralem und saurem Aluminiumoxid aufgetragen und sequentiell mit je 250 mL Petrolether, Ethylacetat und Methanol eluiert.

In Abbildung 5.8 ist der relative Additivgehalt der Ethylacetat-Fractionen anhand der im FID-Detektor resultierenden Flächenwerte grafisch dargestellt. Abhängig von der Empfindlichkeit der Substanz im Detektor fallen die Flächenwerte unterschiedlich intensiv aus. Der Vergleich der Flächenwerte einer Verbindungen für die jeweiligen Säulen gibt einen Hinweis auf den Grad der Anreicherung.

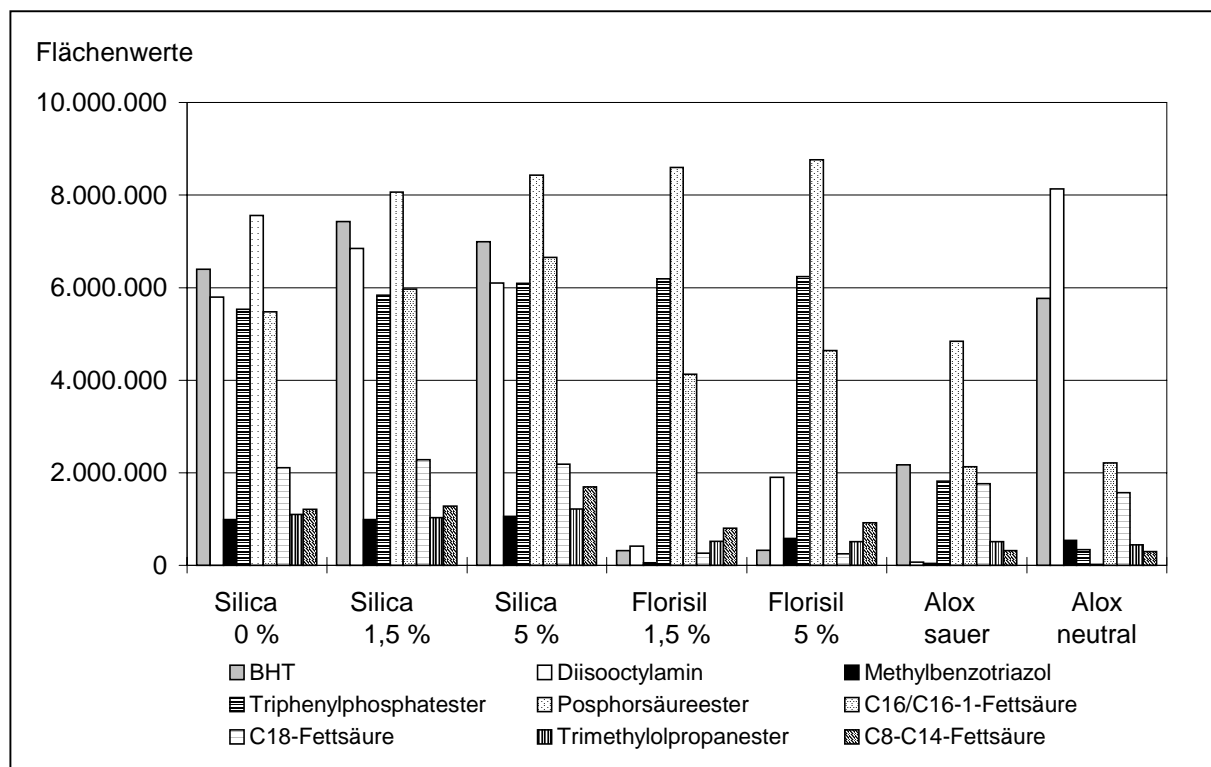


Abb. 5.8: Additivverteilung nach Anreicherung mit verschiedenen Säulenmaterialien

Es zeigte sich, daß die einzelnen Verbindungen vor allem mittels einer Silicagelsäule sehr gut angereichert werden. Dabei steigt mit zunehmendem Wassergehalt die Elutionskraft für den Phosphorsäureester und die Fettsäuren geringfügig an.

Florisil und Aluminiumoxid waren als Adsorptionsmaterialien weniger geeignet, da sie bei den meisten der untersuchten Verbindungen zu deutlichen Minderbefunden führten. Mit Florisil ließen sich lediglich die Phosphorsäureester bzw. mit neutralem Aluminiumoxid insbesondere BHT und Diisooctylamin sehr gut anreichern. Die Flächenwerte aller anderen Substanzen fallen im Vergleich zur Anwendung von Silicagelsäulen deutlich geringer aus.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde für die Aufarbeitung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten KSS-Proben eine Silicagelsäule (1,5 % H₂O) verwendet. Die sequentielle Elution mit Petrolether, Ethylacetat und Methanol wurde beibehalten. Nach IR-

spektrometrischen Untersuchungen ließen sich die unpolare Grundölmatrix und die polymeren Zusätze mit der Petrolether-Fraktion abtrennen, während alle interessierenden Additivverbindungen vollständig in der Ethylacetat-Fraktion gelöst wurden (vgl. Kap. 5.3.2). Die Methanol-Fraktion diente der Erfassung stark polarer Verbindungen, die sich möglicherweise im KSS anreichern und in Screeninguntersuchungen spezifiziert werden können.

5.3.2 Wiederfindungsraten

In Standardlösungen lagen die Wiederfindungsraten der nach einer Derivatisierung mit TMSH bestimmten Methylester der gesättigten C₈- bis C₁₈-Fettsäuren bei externer Kalibrierung über ebenfalls mit TMSH methylierte Hexadecansäure zwischen 78 und 95 % und für die Ester der einfach und doppelt ungesättigten C₁₆- und C₁₈-Fettsäuren zwischen 100 und 105 %. Die Wiederfindungen der Methylester von Glycerintrioleat, Lardöl und glyceridähnlichen Trimethylolpropanestern betrugen 85-110 % mit externer Kalibrierung über methyliertes Glycerintrioleat.

Die Versuche zur Bestimmung der Wiederfindungsraten sowohl mit der Silicagelsäule als auch mit den Festphasen-Kartuschen zur Miniaturisierung des Clean-up Verfahrens wurden mit einem Grundöl durchgeführt, welchem ein Mischstandard aus typischen KSS-Inhaltsstoffen zugesetzt war. Für die Säulenaufarbeitung wurde 1g Grundöl in der Weise dotiert, daß 200 µg jeder Substanz im Öl (0,02 %) enthalten waren. Zur Aufarbeitung mittels Kartuschen wurden entsprechend 50 mg Grundöl mit je 10 µg Substanz eingesetzt. Die Wiederfindungsraten der dotierten Substanzen nach Doppelbestimmung sind in Tabelle 5.3 angegeben.

Tab. 5.3: Wiederfindungen mittels Silicagelsäule und SPE-Kartusche [%]

Verbindung	Silicagelsäule		SPE-Kartusche	
BHT	89,8	85,0	86,8	73,9
Triphenylphosphat	99,3	107,7	99,7	91,3
Methylbenzotriazol	97,2	80,7	72,3	71,0
C _{14/16} -Alkohol	89,2 - 101,9		83,8 - 85,9	
C _{14/16} -Fettsäure	90,0 - 105,0		82,5 - 103,4	
Glycerintrioleat	99,5	93,9	104,4	118,9

Der Vorteil der Matrixabtrennung unter Anwendung von SPE-Kartuschen ist in erster Linie in der enormen Zeit- und Kostenersparnis zu sehen. So beträgt im angewendeten Analysengang der materielle Aufwand allein aufgrund des geringen Lösungsmittelverbrauchs mit ca. 1 DM lediglich 1/40 dessen der Säulenextraktion. Zudem kann der Probendurchsatz um ein Vielfaches gesteigert und damit relativ schnell eine Aussage zur inhaltlichen Beschaffenheit einer großen Probenzahl getroffen werden. Bei einem Additivgehalt von $\geq 0,02$ % sind die Wiederfindungsraten mit denen der großen Säule vergleichbar.

5.3.3 Probenvorbereitung in der Elementanalytik

Einige spezielle ICP-OES-Apparaturen sind in der Lage, Öle direkt nach dem Lösen in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Kerosin) auf ihre Elementgehalte zu analysieren [126, 127]. In der Regel müssen allerdings die Elemente in den Schmierstoffen ebenso wie die Legierungselemente der Metallspäne vor der Bestimmung durch die ICP-OES durch Einwirken von Säuren aufgeschlossen, d.h. in Lösung gebracht werden. Dazu kommen prinzipiell mehrere Verfahren in Frage. Im Rahmen methodischer Untersuchungen, in denen für die Probenmaterialien ein geeignetes Aufschlußverfahren ermittelt werden sollte, wurden der Königswasseraufschluß, die Naßveraschung und der mikrowellenunterstützte Aufschluß miteinander verglichen.

In Tabelle 5.4 sind die Gehalte ausgewählter Elemente einer Schleifschlamm- bzw. zweier KSS-Proben aufgeführt, deren Meßlösungen durch die genannten Verfahren gewonnenen wurden.

Die Daten zeigen, daß für die Schleifschlämme der Königswasseraufschluß (grau unterlegt) vollständiger verläuft, als die nasse Veraschung. Bei letzterer Methode werden stets niedrigere Metallgehalte nachgewiesen, so daß angenommen werden muß, daß dieses Verfahren anscheinend nicht geeignet ist, die Elemente komplett in Lösung zu bringen.

Tab. 5.4: Elementgehalte aus der Doppelbestimmung eines Schleifschlammes bzw. des frischen und gebrauchten KSS Ecocut nach Königswasseraufschluß (KW), Naßveraschung (NV) und Mikrowellenaufschluß (MW) in mg/kg

Element	Schleifschlamm		Ecocut HSG 915 LE					
			frisch			gebraucht		
	KW	NV	KW	NV	MW	KW	NV	MW
Al	133	99	<10	<10	<5	<10	<10	<5
	120	91	<10	<10	<5	<10	<10	<5
B	<10	<10	<10	<10	52,5	19	<10	23,9
	<10	<10	<10	<10	<20	<10	<10	26,6
Cd	19	19	<10	<10	<5	<10	<10	<5
	12	<10	<10	<10	<5	<10	<10	<5
Cr	5.600	4.200	<10	<10	<10	<10	<10	<10
	5.300	4.600	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Fe	13.000	12.100	<10	<10	<5	150	110	138
	14.300	10.100	130	<10	<5	150	110	88,1
Mn	6.500	4.700	<10	<10	<5	20	21	17,5
	6.100	4.300	<10	<10	<5	20	18	16,0
Ni	684	455	<10	<10	<5	<10	<10	16,9
	633	421	<10	16	<5	<10	<10	17,0
P	572	396	18	990	1.460	140	904	1.460
	539	398	3	990	1.350	140	855	1.270
V	72	52	<10	<10	<10	<10	<10	<10
	67	49	<10	<10	<10	<10	<10	<10
W	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Zn	56	34	<10	<10	<20	15	11	<20
	47	67	<10	<10	<20	11	13	<20

Der mikrowellenunterstützte Aufschluß wurde für die Metallspäne nicht angewendet. Er ist ungeeignet, da die Späne im Verlauf des druck- und temperaturintensiven Verfahrens die Probengefäße beschädigen. Dagegen stellt der mikrowellenunterstützte Aufschluß für die KSS (grau unterlegt) eine vorteilhafte Aufschlußmöglichkeit dar [128]. Er ist einfach zu handhaben, weniger zeitintensiv und liefert auch für die Nichtmetalle Phosphor (Herstellerangabe: ca. 1.200 mg/kg) und Schwefel genaue Analysenwerte.

In Zusatzversuchen zeigte sich, daß eine Filtration der KSS vor dem Aufschluß nicht notwendig war (Ergebnisse im Anhang A 1). In der Praxis ist dies üblich, da meist nur die im, vor allem wasserlöslichen, KSS gelösten Metallanteile bestimmt werden sollen, nicht aber die fein verteilten Metallstäube im gebrauchten KSS. Bis zur elementanalytischen Bestimmung wurden die untersuchten Proben ca. 2-3 Monate gelagert, so daß bereits sichtbar sämtliche Schwebstoffe als Bodensatz aus dem Öl abge-

trennt waren. Zudem sollen die KSS nach ihrer Extraktion direkt in den maschinellen Kreislauf zurückgeführt werden und es interessiert somit auch, ob Abriebmetalle in Form feinsten Partikel angereichert werden und damit möglicherweise den Schleifprozeß beeinflussen.

Je nach Anforderung an den Metallbearbeitungsprozeß wird ein Feststoffanteil von etwa 0,005 % (z.B. Hydrauliköle mit extremen Anforderungen an die Steuergenauigkeit) bis 5 % (gebrauchte Motorenöle, Festschmierstoffsuspensionen etc.) mit einer Teilchengröße zwischen ca. 0,2 µm (Rußpartikel) und größer 200 µm (Abrieb, Verunreinigungen) toleriert [27]. Für den KSS Ecocut liegt beispielsweise nach Angaben des Erzeugers während dessen maschinellen Gebrauchs in der Automobilproduktion der tolerierbare Anteil fester Fremdstoffe bei 0,03 %. In der Routineüberwachung wird dieser Anteil meist gravimetrisch nach Membranfiltration des Schmierstoffs und Trocknung des Filtrerrückstandes bestimmt (DIN 51 592).

5.3.4 Vergleich der Meßverfahren ICP-OES und EDRFA

Ebenso wie für den Probenaufschluß mehrere Möglichkeiten in Frage kommen, gibt es auch verschiedene Meßverfahren, die zur elementanalytischen Bestimmung eingesetzt werden können. Entgegen der ICP-OES ist es z.B. beim Einsatz der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) nicht notwendig, aufwendige Probenaufschlüsse der Messung vorzuschalten. Als wesentliche Vorteile der Röntgenfluoreszenzanalyse sind die Empfindlichkeit sowie die minimale Probenvorbereitung zu werten. Letztere besteht lediglich in der Einwaage von 3 g der zu untersuchenden Probe in eine Flüssigprobenküvette ($\varnothing = 30$ mm).

Im Rahmen der Arbeit wurden exemplarisch die Elementgehalte diverser KSS sowie zweier Schleifschlammproben mittels ICP-OES und EDRFA bestimmt. Die RFA-Messung erfolgte extern mit dem Meßgerät SPECTRO X-LAB 2000 der Fa. Spectro [129]. Zur Quantifizierung wurde ein Set von 30 abgespeicherten Kalibrierungen herangezogen, die mit unterschiedlichen Standardmaterialien durchgeführt worden waren. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 dargestellt.

Tab. 5.5: ICP-OES- bzw. EDRFA-Ergebnisse ausgewählter Schleifschlamm- und KSS-Proben [mg/kg]

	Späne mit Variocut G500 (extrahiert)		Späne mit Ecocut (ölhaltig)		KSS Variocut G500 (gebraucht)		KSS Klingenberg ¹ (gebraucht)		KSS Ecocut (extrahiert)	
	RFA	ICP-OES	RFA	ICP-OES	RFA	ICP-OES	RFA	ICP-OES	RFA	ICP-OES
Cr	23.700	21.600	3.140	3.320	2,2	<10	<1,8	<10	<2,1	<10
Cu	577	759	322	363	6,6	n.b.	<0,3	n.b.	0,6	n.b.
Fe	428.000	310.000	295.000	240.000	76,2	59,0	1,4	34	247	200
Mn	379	1.600	3.620	4.150	7,0	<5	1,1	<5	85,5	44,0
Mo	30.400	35.000	74,8	120	<0,3	<20	<0,3	<20	<0,3	<20
Ni	<1	1.600	328	358	0,5	18	<0,4	<5	0,8	<5
P	<350	175	2.350	177	305	140	803	525	1.330	880
S	15.400	7.900	7.820	1.120	5.340	4.600	1.670	1.420	2.940	2.590
V	8.240	10.700	<24	12	<1,2	<10	<1,1	<10	<1,2	<10
W	28.100	573	<21	0,8	n.b.	<10	n.b.	<10	n.b.	<10
Zn	379	227	11	47	280	225	1,4	<20	10,2	<20

Ein Vergleich der Daten zeigt eine relativ gute Übereinstimmung beider Analysenergebnisse, besonders für die Ölproben. Die RFA-Ergebnisse lagen hier zwar meist etwas höher (ca. 20 %), stimmten aber in der Größenordnung mit den ICP-OES-Werten überein. Die Differenzen beider Verfahren könnten aus der Quantifizierung mittels Standardserien resultieren, die natürlich weniger genau sind als die Verwendung interner Standards, die z.B. bei der noch empfindlicheren Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) möglich ist [130]. Zum anderen erfordert die ICP-OES viel geringere Einwaagen und eine für die Messung notwendige hohe Verdünnung. Bei den Spänen kam es zu größeren Differenzen. Die Abweichungen kommen vor allem dadurch zustande, daß die zur RFA-Messung gelangten Metallspäne zu grob waren und vorher hätten zerkleinert werden müssen. Aus diesem Grund bestand für die vorliegenden Untersuchungen bzw. gerade in der Spurenanalytik und mit dem Anspruch auf hohe Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit die Notwendigkeit der Säureaufschlüsse, um homogene Meßlösungen zu erhalten.

¹ Dieser KSS gehörte nicht zum Probenmaterial dieser Arbeit. Er wurde aber ebenfalls mit ICP-OES und EDRFA untersucht und ergänzt somit die Daten für einen Verfahrensvergleich.

Letztlich zeigen die Ergebnisse aber ebenso, daß es, z.B. für die Abschätzung möglicher Gefahrenpotentiale oder zur grundlegenden Stoffcharakterisierung auch für inhomogene Gemische möglich ist, ohne aufwendige Probenvorbereitung weitgehend genaue Informationen zur anorganischen Zusammensetzung zu erhalten. Diese Methoden sind vor allem in der Routineanalytik mit einem hohen Probendurchsatz eine interessante Alternative zu konventionellen Meßverfahren.

5.3.5 Analyse der Legierungen

Ein wichtiges Ziel war es, im Rahmen der Untersuchungen möglichst viele verschiedenartige Schleifschlämme (SS) der Lösungsmittlextraktion zuzuführen, um das Verhalten unterschiedlich zusammengesetzter Stoffgemische im Entölungsprozeß ermitteln zu können. Deshalb wurden Schleifschlämme ausgewählt, die bei Metallbearbeitungsprozessen anfielen, bei denen verschiedenartige Legierungen mit unterschiedlichen Werkzeugmaterialien bearbeitet wurden (Kap. 4.1.2). Aus den kurz- oder langspanenden Legierungen resultierten Schleifschlämme mit unterschiedlichen Spanformen, d.h. verschieden großen Oberflächen und Hohlräumen, die die Extrahierbarkeit der KSS von den Spänen beeinflussen können.

Um die genaue Elementzusammensetzung der einzelnen Legierungen zu bestimmen bzw. herauszufinden, ob und wieviel Abriebmaterial aus den Werkzeugen sich im Schleifschlamm wiederfinden läßt, wurden die entölte Metallspäne elementanalytisch untersucht. Die Ermittlung der Elementgehalte gab gleichzeitig einen Hinweis darauf, welche Elemente sich im extrahierten KSS anreichern können.

Die Analyse der entölte Späne ergab die in Abbildung 5.9 dargestellte Verteilung der Legierungsmetalle. Die gefundenen Elementgehalte stimmen unter Berücksichtigung produktions- und anwendungsbedingter Schwankungen weitgehend mit den theoretischen Angaben der Legierungszusammensetzung überein (vgl. Kap. 4.1.1).

Die Bilanz der mit den KSS Variocut und Isocut behafteten Späne wird nach Einbeziehung der Schleifschlammvorbehandlung, bei der 22 % Cellulose bzw. 50 % Kieselgur zugesetzt wurden, erfüllt. In Spänen der mit Werkzeugen aus Keramik (Al-Si-Verbindungen) und Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) bearbeiteten Legierungen wird geringfügig Aluminium angereichert. Weiterhin ließen sich vereinzelt Bor und Zink nachweisen.

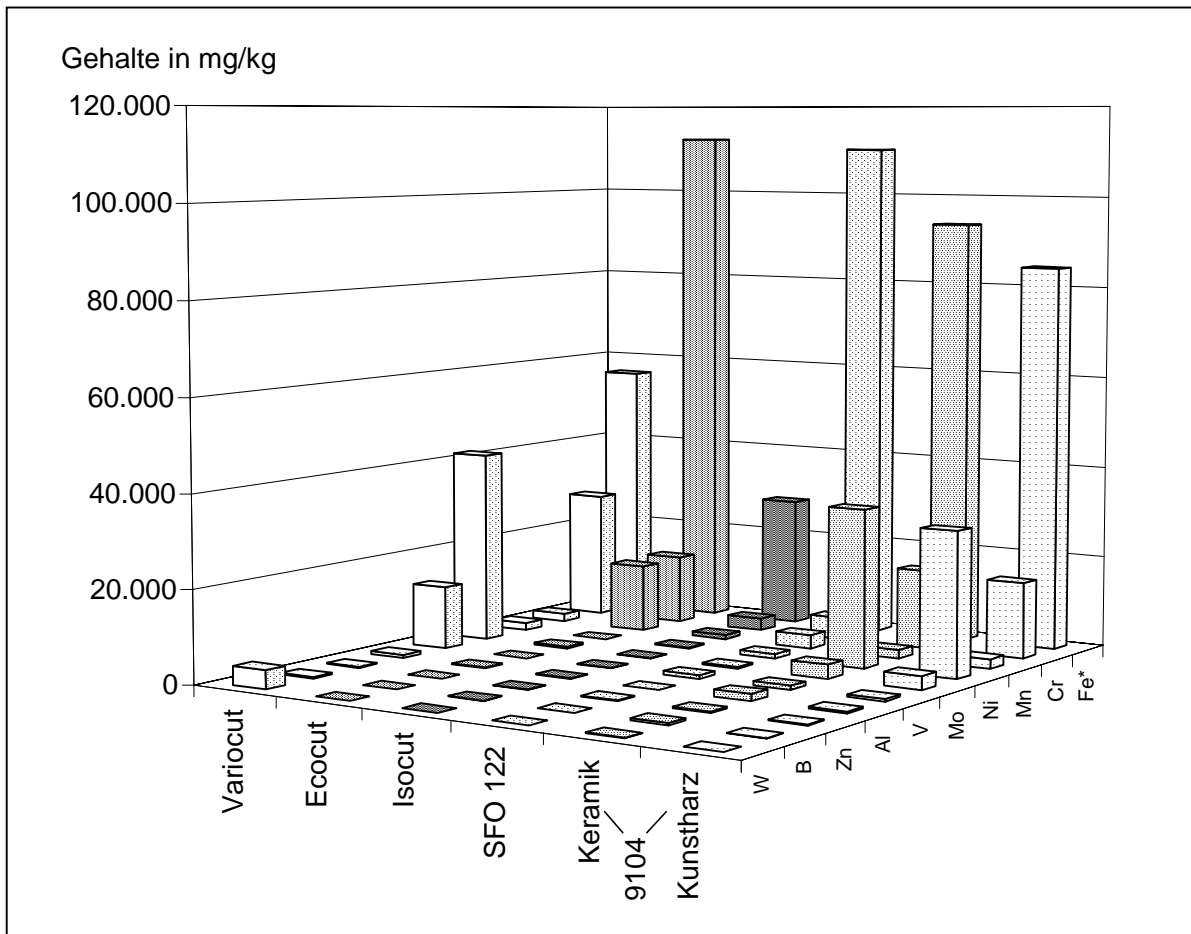


Abb. 5.9: Legierungsbestandteile der entöhlten Metallspäne

(* Eisengehalt zur besseren Übersichtlichkeit als Wert/10 dargestellt.)

Neben den erwähnten Elementen wurden zudem ca. 100 - 200 mg/kg Schwefel und Phosphor in den Stoffgemischen gefunden. Beides sind Elemente, die aus Schmierstoffresten resultieren können oder durch die Bearbeitungsvorgänge eingetragen werden. So werden beispielsweise oftmals Legierungen phosphatiert, um bessere Bearbeitungseigenschaften zu erreichen.

Einen sehr hohen Schwefelgehalt wiesen die Späne nach der Entölung von Variocut G 500 (ca. 10.800 mg/kg) bzw. Isocut R10H (1.300 mg/kg) auf. Diese Mengen sind in erster Linie auf den Schwefelgehalt des Grundöls, aber z.B. auch auf die Zusätze aus der Vorbehandlung der Schleifschlämme zurückzuführen, denn sowohl in Cellulose als auch in Kieselgur ist Schwefel zu finden. So wird Cellulose durch ein saures Aufschlußverfahren unter Kochen mit Calciumhydrogensulfidlösung aus dem Holz gewonnen und gelangt als Sulfitzellstoff in den Handel [99]. Dagegen wird Kieselgur aus Organismen gebildet, die zu einem gewissen Anteil aus schwefelhaltigen Verbindungen aufgebaut sind.

5.4 Frisch- und Gebrauchtzustand der Kühlschmierstoffe

Tabelle 5.6 stellt zusammenfassend die ermittelten Konzentrationen der Additivkomponenten und die physikalisch-chemischen Kenndaten der untersuchten KSS dar, wie sie ursprünglich, d.h. im Frischprodukt, bzw. nach einem maschinellen Einsatz, d.h. im Gebrauchtzustand, vorlagen. Die gebrauchten KSS wurden für diese Untersuchungen direkt aus den Metallbearbeitungsmaschinen entnommen, in denen sie in verschiedenen Schleifprozessen zur Kühlung und Schmierung eingesetzt waren.

Aus den erhaltenen Daten kann abgeleitet werden, ob möglicherweise eine nach den folgenden Schleifschlammextraktionen registrierte Veränderung der Additivkonzentration im KSS durch den Entölungsprozeß verursacht wurde, oder ob bereits der Gebrauch der KSS im maschinellen Betrieb zu qualitativen Einschränkungen gegenüber dem Frischprodukt geführt hat.

Tab. 5.6: Inhaltsstoffe [mg/g] sowie Kenndaten frischer und gebrauchter KSS

Additiv / Kenndaten	SFO 122		Variocut		Isocut		Ecocut	
	frisch	alt	frisch	alt	frisch	alt	frisch	alt
Schmierzusätze								
Fettsäureester	35,5	29,5	13,5	10,5	-	-	67,5	106
Triglyceride	-	-	-	-	39,5	35,5	18,3	25,2
Fettsäurealkohol	-	-	-	-	-	-	9,70	12,5
EP/AW-Zusatz								
als Gesamtposphor	1,04	1,29	0,31	0,41	0,43	0,31	1,46	1,34
Antioxidant	1,11	0,52	0,64	0,33	-	-	-	-
Metalldesaktivator	0,50	0,40	-	-	-	-	-	-
Verseifungsz. [mg KOH/g]	8,4	12,0	5,4	10,0	8,6	9,9	28,1	29,9
Viskosität [mm ² /s]	19,0	22,0	16,0	18,9	11,0	11,8	10,4	13,0
Flammpunkt [°C]	168	170	196	190	180	175	195	170

- : Derartige Zusätze sind in diesem KSS nicht vorhanden.

Es ist zu erkennen, daß der Gebrauch der KSS zu einer Veränderung der stofflichen Eigenschaften führt. Insbesondere Konzentrationsabnahmen der schmierwirksamen und EP/AW-Zusätze, wie sie bei den KSS SFO 122, Variocut und Isocut zu verzeichnen sind, können zu einer verminderten Leistungsfähigkeit des Schmierstoffes führen [110, 111].

Die Konzentrationszunahme der Schmierester beim KSS Ecocut beruht offenbar auf einer kurz vor der Probenahme erfolgten Zuadditivierung. Eine solche Zuadditivierung findet in der Praxis beim Feststellen des Unterschreitens definierter Schwellenwerte nach routinemäßig durchgeführten Qualitätskontrollen statt. Die Zunahme des Gesamtphosphorgehaltes könnte zudem auf einen Fremdeintrag zurückgeführt werden, wie er z.B. von einer Phosphatierung der Legierung herrührt.

Eine Erhöhung der Verseifungszahl des im Einsatz befindlichen KSS ist in der Regel darauf zurückzuführen, daß zum einen für die Zuadditivierung des routinemäßig überwachten KSS meist hoch additivierte Gemische mit höherer Verseifungszahl als der Ausgangsschmierstoff verwendet werden und sich andererseits durch oxidative Alterungsprozesse Reaktionsprodukte, z.B. Säuren, Alkohole, Ketone etc. im KSS anreichern, deren Konzentrationsveränderung sich in der Verseifungszahl widerspiegelt [131, 132].

Veränderungen der Viskosität sind ebenfalls auf diese Vorgänge zurückzuführen. Die in den untersuchten KSS ermittelte Viskositätserhöhung kann darauf beruhen, daß polymere VI-Verbesserer (Kap. 2.3.2) zugesetzt wurden und/oder eine Eintragung hochviskoser Hydraulik- oder Bettbahnöle erfolgt ist. Eine Abnahme der Viskosität, die allerdings in den untersuchten KSS nicht zu registrieren war, tritt vor allem dann auf, wenn die zugesetzten polymeren Makromoleküle (VI-Verbesserer) unter dem Einfluß starker mechanischer Spannungen gespalten werden [27, 133].

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, daß zahlreiche produktionsbedingte Faktoren die qualitativen Merkmale eines gebrauchten KSS beeinflussen können. Dabei können mitunter deutliche Abweichungen der Zusammensetzung gegenüber dem Frischprodukt auftreten.

Für die in dieser Arbeit durchgeführte qualitative Beurteilung der extrahierten KSS ergab sich aus diesem Grund die Notwendigkeit, die stofflichen Eigenschaften der extraktiv wiedergewonnenen Schmierstoffe mit denen der im Gebrauchzustand vorliegenden Produkte zu vergleichen.

5.5 Extrahierte Kühlschmierstoffe

5.5.1 Additivgehalte und physikalisch-chemische Kenndaten

Interessant gestaltete sich die Ermittlung der Additivgehalte sowie der Kenndaten der extrahierten KSS. Diese Schmierstoffe wurden in der Schleifschlammextraktionsanlage am IWF durch Isohexan aus den Spänen herausgelöst und nach Abzug des Lösungsmittels zurückgewonnen. Die Ergebnisse sollten zeigen, ob dieses Verfahren schonend genug ist, um die stoffliche Qualität des KSS zu wahren.

Tabelle 5.7 listet die insgesamt für die aus dem Schleifschlamm extrahierten KSS ermittelten auf. Zum direkten Vergleich sind sie den im vorangegangenen Kap. 5.4 vorgestellten Daten der gebrauchten KSS gegenübergestellt.

Tab. 5.7: Inhaltsstoffe [mg/g] sowie Kenndaten gebrauchter und extrahierter KSS

Additiv / Kenndaten	SFO 122		Variocut		Isocut		Ecocut	
	alt	extr.	alt	extr.	alt	extr.	alt	extr.
Schmierzusätze								
Fettsäureester	29,5	32,7	10,5	8,61	-	-	106	93,0
Triglyceride	-	-	-	-	35,5	37,5	25,2	24,4
Fettsäurealkohol	-	-	-	-	-	-	12,5	15,8
EP/AW-Zusatz								
als Gesamtphosphor	1,29	1,41	0,41	0,32	0,31	0,48	1,34	1,32
Antioxidant	0,52	0,24	0,33	0,37	-	-	-	-
Metalldesaktivator	0,40	0,31	-	-	-	-	-	-
Verseifungsz. [mg KOH/g]	12,0	11,8	10,0	6,5	9,9	9,2	29,9	27,8
Viskosität [mm ² /s]	22,0	22,0	18,9	19,2	11,8	11,9	13,0	12,2
Flammpunkt [°C]	170	165	190	165	175	175	180	180

- : Derartige Zusätze sind in diesem KSS nicht vorhanden.

Anhand dieser Gegenüberstellung ist bereits zu erkennen, daß die Extraktionsbedingungen nicht grundsätzlich die Additivkonzentrationen minimieren. In geringem Maß werden für die tribologisch relevanten schmierwirksamen bzw. EP/AW-Zusätze sowohl Mehr- als auch Minderbefunde registriert. Infolge der Extraktion sinken in den KSS Variocut und Ecocut die Gehalte an Fettsäureestern um 18 % bzw. 12 % gegenüber dem gebrauchten Produkt. Im KSS SFO 122 ist jedoch eine Anreicherung der Ester um 11 % festzustellen. Ebenso uneinheitlich verhält es sich mit der Kon-

zentationsveränderung bei den Triglyceriden. Im KSS Isocut wurde eine Zunahme von Glycerintrioleat um ca. 6 % und im Ecocut eine geringe Abnahme der Konzentration der Triglyceride des Lardöls um 3 % analysiert. Gegenläufige Ergebnisse traten auch im Gesamtphosphorgehalt der KSS sowie hinsichtlich der Konzentrationen des Antioxidants BHT in den KSS SFO 122 und Variocut auf.

Dieses unterschiedliche Verhalten wird durch viele Faktoren bedingt. So haben die unterschiedliche Zusammensetzung und Form der Späne einen Einfluß, da daraus verschieden starke physikalisch-chemische Wechselwirkungen mit den Additiven resultieren können. Des weiteren werden die Additive in den KSS durch unterschiedliche Substanzen repräsentiert (Kap. 4.2). Dies bedingt Unterschiede in der Polarität, der Löslichkeit, der Flüchtigkeit etc., die ein differenziertes Anreicherungsverhalten bewirken, welches ebenso wie in der spurenanalytischen Substanzerfassung berücksichtigt werden muß [134-136]. Ein möglicher adsorptiver Rückhalt kann nach den exemplarischen Untersuchungen in Kap. 5.2.2 nur für die Additivverbindungen ausgeschlossen werden, die im KSS SFO 122 zu finden sind.

Die registrierten Gehaltsabnahmen nach der Extraktion fallen insbesondere dann nicht ins Gewicht, wenn die betreffenden Verbindungen im gebrauchten Produkt gegenüber dem Frischprodukt angereichert vorlagen (vgl. Tabelle 5.6 in Kap. 5.4). Dies ist z.B. bei den Fettsäureestern (2-Ethylhexylester der Palmitin- und Stearinsäure) und dem Lardöl des KSS Ecocut der Fall.

Auffällig im extrahierten KSS SFO 122 sind die gegenüber dem gebrauchten Produkt verringerten Gehalte an BHT (Antioxidant: - 54 %) und Methyl-1H-benzotriazol (Metalldeaktivator: - 32 %). Allerdings wird eine generelle Abreicherung durch Vergleich der BHT-Befunde für den KSS Variocut nicht bestätigt. Zudem zeigt ein Konzentrationsvergleich der gebrauchten KSS mit den frischen KSS (Tabelle 5.6), daß bereits der maschinelle Einsatz eine drastische Gehaltsabnahme dieser Additive bewirkt hat. Auch ohne die anschließende Extraktion müßten diese Wirkstoffe für den weiteren KSS-Gebrauch zuadditiviert werden.

Zur Bilanzierung und Überwachung des Verbleibs der ausgetragenen Additive wurden das Extraktionsmittel und die entölten Metallspäne näher untersucht. Dabei zeigten gaschromatographische Analysen sowie die Bestimmung der Verseifungszahlen, daß sich veresterbare Anteile geringfügig im Lösungsmittel anreichern. Nach zwei Extraktionen des KSS Ecocut HSG LE betrug diese Kennzahl im Extraktionsmittel Isohexan 1,26 mg KOH/g, während nach zehn Extraktionen 3,47 mg KOH/g ermittelt wurden. Eine Extraktion des KSS SFO 122 aus den Spänen erhöhte die Verseifungszahl des Isohexans auf 2,24 mg KOH/g. Diese Resultate lassen erkennen, daß durch den Verbleib veresterbarer Bestandteile im Lösungsmittel nach der Extraktion minimale Austragungen dieser Verbindungen aus dem KSS erfolgen können.

Die gaschromatographische Untersuchung von Extrakten, die nach Soxhletextraktion aus den entölten Späne erhalten wurden, bestätigte die im Labor erhaltenen Resultate zum Elutionsverhalten der KSS (Kap. 5.2.2). Es zeigte sich, daß die KSS quantitativ aus dem Schleifschlamm herausgelöst werden. In den Restölen, deren Anteil in den entölten Spänen zwischen 1,0 und 1,3 Gew.-% betrug, konnten keine Mehr- oder Minderbefunde von Additiven nachgewiesen werden, so daß es auszuschließen ist, daß derartige Befunde im extrahierten KSS durch adsorptive Wechselwirkungen mit den Metalloberflächen verursacht werden.

Weiterhin wurde in gaschromatographischen Untersuchungen festgestellt, daß einige Inhaltsstoffe eines zuvor recycelten KSS im nachfolgend an der Anlage extrahierten KSS wiedergefunden werden können. So wies der extrahierte KSS SFO 122 nach vorangegangener Ecocut-Rückgewinnung typische Additivkomponenten, d.h. die 2-Ethylhexylester, den Fettsäurealkohol und das Diolethylhydrogenphosphat, des Ecocut auf. Die Verseifungszahl des KSS SFO 122 stieg von ca. 12 mg KOH/g aufgrund des hohen veresterbaren Anteils im KSS Ecocut auf etwa 18 mg KOH/g.

Um für die nachfolgende Analytik die Einträge fremder Wirkstoffe und eine Aufkonzentration von Additiven zu vermeiden, empfahl es sich, nach erfolgter Extraktion die Anlage mit Isohexan zu spülen bzw. das Isohexan selbst durch einmalige Destillation in der Anlage zu reinigen. Im Praxisbetrieb erscheint diese Maßnahme nicht so bedeutend, da die gebrauchten Schmierstoffe meist mit Fremdölen verunreinigt sind, die weitaus weniger hochwertig sind als die extrahierten KSS.

5.5.2 Flüchtige Inhaltsstoffe

Neben den Zielverbindungen wurden auch die sich unbeabsichtigt bildenden bzw. eingetragenen Verbindungen, z.B. in Form flüchtiger Bestandteile, analysiert. Durch deren Erfassung können Aussagen über den Gehalt von Lösungsmittelresten, Geruchsbildnern und anderer volatiler Inhaltsstoffe getroffen werden.

Anhand von Headspace-GC/MS-Messungen konnte gezeigt werden, daß neben dem auch auf diesem Weg erfaßbaren BHT vor allem Lösungsmittelreste und nicht spezifizierte Kohlenwasserstoffe die leichtflüchtigen Bestandteile der extrahierten KSS bilden. Abbildung 5.10 verdeutlicht exemplarisch diese Ergebnisse mittels der Headspace-Chromatogramme des KSS Variocut G500.

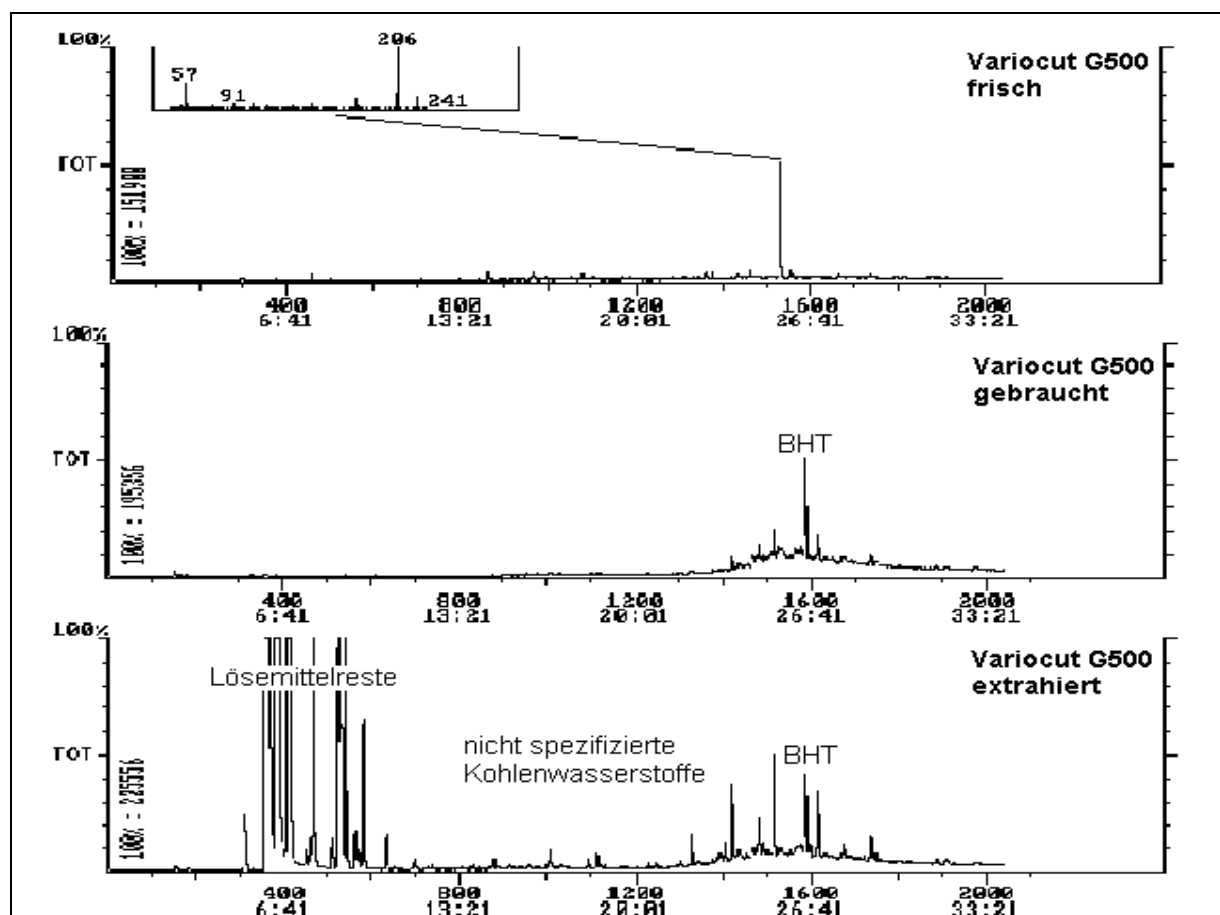


Abb. 5.10: Leichtflüchtige Komponenten im KSS Variocut G 500 (oben: frisch, mitte: gebraucht, unten: extrahiert)

Das hier dargestellte Chromatogramm zeigt den extrahierten KSS Variocut, bevor durch ein N₂-Stripping das Lösungsmittel Isohexan entfernt wurde. Wie in Kap. 5.2.1 beschrieben wurde, werden die Lösungsmittelreste in der Destillationskammer durch 15minütige Stickstoffspülung vollständig aus dem KSS ausgetrieben und dieses durch Flammpunktbestimmung abgesichert.

Wie der KSS Variocut weisen alle gebrauchten Schmierstoffe eine minimale Anreicherung überwiegend aliphatischer Kohlenwasserstoffe (unverzweigte und verzweigte Alkane, Alkohole, z.T. Säuren) auf (vgl. Anhang A 2). Vereinzelt wurden alkylierte Aromaten, vor allem alkylierte Benzole (u.a. Ethyl-, Trimethyl- und Diethylbenzol) gefunden. Sämtliche untersuchte KSS lassen zudem im Chromatogramm ab einer Retentionszeit von ca. 20 min die wenig flüchtigen, überwiegend paraffinischen Verbindungen der Grundölmatrix als unaufgelöste Peakansammlung erkennen.

Für die extrahierten KSS konnte lediglich eine leichte Intensitätszunahme vorhandener Peakflächen bzw. eine etwas größere Vielfalt der nicht weiter spezifizierten Kohlenwasserstoffe festgestellt werden. Anders als wasserlösliche KSS beinhalten nichtwasserlösliche Schmieröle von vornherein weniger flüchtige Inhaltsstoffe. Die wmb KSS sind zudem anfällig für mikrobiellen Befall, wodurch die Bildung flüchtiger Verbindungen gefördert wird. Besonders die Entstehung kurzkettiger Säuren und schwefelhaltiger Verbindungen, wie Thiole und Dimethylsulfid, ist dabei verantwortlich für den unangenehmen Geruch gebrauchter Schmieröle [30].

5.5.3 Elementgehalte

Um zu überprüfen, ob und in welchem Ausmaß sich durch den maschinellen Prozeß Metalle und Nichtmetalle im KSS anreichern (Kap. 5.3.5), bzw. ob die Extraktion der Schleifschlämme einen Einfluß auf die Elementgehalte in den extrahierten KSS hat, wurden die KSS in den drei Qualitätsstufen frisch, gebraucht (alt) und extrahiert analysiert.

In Tabelle 5.8 sind einige ausgewählte Elementgehalte der untersuchten KSS dargestellt. Die Analysendaten weiterer Elemente finden sich in Anhang A 3.

Tab. 5.8: Elementgehalte der untersuchten KSS [mg/kg]

	Isocut R10H			Variocut G 500			SFO 122			Ecocut HSG 915LE		
	frisch	alt	extr.	frisch	alt	extr.	frisch	alt	extr.	frisch	alt	extr.
B	30,9 <20	44,1 24,5	40,1 41,7	<20 <20	<20 32,8	34,4 27,8	34,8 <20	35,3 <20	23,5 27,9	<20 <20	23,9 26,6	45,4 28,3
Fe	<5 <5	<5 <5	61,4 53,0	<5 <5	26,3 33,9	22,1 13,5	<5 <5	18,1 16,3	94,0 89,3	<5 <5	138 138	174 177
Mn	<5 <5	<5 <5	24,2 21,8	<5 <5	<5 <5	6,7 5,7	<5 <5	<5 6,4	11,3 8,7	<5 <5	17,5 16,0	44,2 43,4
Cr	<10 <10	<10 <10	<10 <10	<10 <10	<10 <10	<10 <10	<10 <10	71,5 73,5	<10 <10	<10 <10	<10 <10	<10 <10
Ni	<5 <5	18,4 24,1	23,4 16,5	<5 <5	23,9 18,1	21,3 21,5	5,7 17,2	<5 <5	15,0 11,6	<5 <5	16,9 17,0	17,5 17,6
S	87,7 137	534 683	695 666	3.780 3.720	3.020 3.320	2.930 2.670	660 619	742 743	658 688	2.170 1.800	3.100 1.990	2.030 1.990

Die Daten zeigen, daß durch den KSS-Gebrauch insbesondere Eisen, Mangan und Nickel im KSS angereichert werden. Die Anreicherung erfolgt dabei in Abhängigkeit der verwendeten Legierungen und des Schmierstofftyps. So ist für die nichtwassermischbaren KSS von vornherein eine geringere Aufkonzentration zu erwarten, als es bei den wassermischbaren Produkten der Fall ist [95]. Aus diesem Grund existieren, wie bereits erwähnt, für nwmb KSS auch keine umfangreichen Untersuchungsergebnisse über Schwermetallkonzentrationen. Ebenso gibt es nur wenige Hinweise darauf, in welchem Umfang Schwermetalle mit Additiven oder auch Basisflüssigkeiten, insbesondere ungesättigten Estern, z.B. unter Komplexbildung reagieren und dadurch eine Anreicherung stattfindet [34].

Bekannt ist, daß z.B. Alkanolamine die Elemente Chrom und Nickel aus den Legierungen bzw. Cobalt aus der Bindematrix herauslösen und z.T. in komplexer löslicher Form im KSS anreichern [32].

Für Eisen und Mangan ist nach der Extraktion eine Konzentrationserhöhung zu verzeichnen, die im extrahierten Ecocut am markantesten ist. Der Mangangehalt steigt von ~17 mg/kg auf ~44 mg/kg und der Eisenanteil von 138 mg/kg auf ~176 mg/kg. Für die anderen KSS ist die Anreicherung weitaus geringer. Auffällig ist die gegenüber dem gebrauchten Zustand (~72 mg/kg) deutlich niedrigere Chromkonzentration im extrahierten KSS SFO 122 (<10 mg/kg). Eine Erklärung könnte möglicherweise

mit der Erfassung oben geschilderter Komplexe gegeben werden, die unter den Extraktionsbedingungen an den Spänen zurückgehalten bleiben.

Die Schwefelgehalte resultieren zum größten Teil aus dem Grundöl der KSS. Erdöl, aus dem die Grundöle z.B. durch Raffination oder Solventextraktion gewonnen werden, enthält ca. 0,07 - 7 % Schwefel in Form von Disulfiden, Mercaptanen, Thiophenen und H₂S-Spuren. Additive sind nach Herstellerangaben in den untersuchten KSS als Schwefelträger auszuschließen.

Eine Untersuchung der Extraktionsmittel deutete nach einfacher Extraktion auf keine Anreicherung der Elemente hin. Erst nach zehn Extraktionen und 500facher Aufkonzentrierung des Isohexans sind auch hier Phosphor (~740 mg/kg) und Schwefel (~890 mg/kg), ebenso wie Eisen (~133 mg/kg), Mangan (~16 mg/kg), Chrom (~32 mg/kg) und Aluminium (~10 mg/kg) nachzuweisen.

5.6 Mehrfachextraktion des KSS SFO 122

5.6.1 Überwachung der Additivzusammensetzung

Bisher wurden zur chemisch-analytischen Qualitätsbeurteilung die extrahierten KSS mit gebrauchten Produkten verglichen, da sich die Schmierstoffe meist bereits während des Schleifprozesses stofflich verändern. Das kann allerdings dazu führen, daß eventuell Effekte der Extraktion auf die inhaltliche Beschaffenheit der KSS nicht bemerkt werden. Gerade im Hinblick auf die Additive, die bereits im gebrauchten Produkt nur noch in geringer Konzentration vorlagen, z.B. das Methylbenzotriazol und das BHT im KSS SFO 122 (Tab. 5.6), könnte dies der Fall sein.

Aus diesem Grund wurde die Extraktion des frischen, d.h. ursprünglich konzentrierten KSS SFO 122 genauer untersucht. Tabelle 5.9 zeigt die prozentuale Veränderung der Additivkonzentrationen nach einer Extraktion an der Anlage am IWF gegenüber den Ausgangsgehalten im Frischprodukt (auf 100 % gesetzt), und führt die zugehörigen Verseifungszahlen auf. Die hinteren Spalten der Tabelle enthalten die Ergebnisse von drei weiteren Entölungen derselben Charge SFO 122 aus Spänen, die mit dem jeweils zuvor extrahierten Recyclat versetzt worden waren (Kap. 4.3).

Tab. 5.9: Prozentuale Veränderung der Zusammensetzung des mehrfach extrahierten KSS SFO 122 und Verseifungszahlen [mg KOH/g]

Additiv	frisch	1. Extraktion	2. Extraktion	3. Extraktion	4. Extraktion
Fettsäureester	100	107,8	105,6	76,8	90,2
Triphenylphosphat	100	125,6	113,1	113,7	118,8
BHT	100	99,2	89,0	94,0	92,7
Methylbenzotriazol	100	94,2	98,1	137,3	129,4
Verseifungszahl [mg KOH/g]	10,1	12,1	11,8	11,9	12,1

Die Analyse der Fettsäureester, d.h. der Fettsäureester des 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiols (kurz: Trimethylolpropanester), sowie des Triphenylphosphats führt weitgehend zu den gleichen Ergebnissen, wie sie in Tabelle 5.7 für die exaktive Rückgewinnung des gebrauchten KSS SFO 122 aus Schleifschlamm angegeben sind. Sowohl die Extraktion des gebrauchten, als auch des frischen KSS bewirkt eine leichte Aufkonzentrierung dieser Additivkomponenten um 7 bis 25 %, was mit einer geringen Erhöhung der Verseifungszahl um 2 mg KOH/g verbunden ist. Nach der Extraktion des gebrauchten KSS war diese Zunahme nicht zu registrieren, da die Kennzahl durch Eintragungen und einsetzende Alterungsprozesse bereits erhöht vorlag. Demgegenüber wird der drastische Verlust von Methylbenzotriazol bzw. BHT, wie er nach der Extraktion des gebrauchten KSS registriert wird, durch die Extraktion des frischen KSS SFO 122 aus den Spänen nicht bestätigt. Die Konzentrationen beider Additive sinken nur minimal um 6 % und 1 %.

Abbildung 5.11 veranschaulicht die Ergebnisse anhand der GC/FID-Chromatogramme der Ethylacetat-Extrakte des frischen und extrahierten KSS SFO 122. Bereits der qualitative Vergleich der Peakmuster deutet auf die Gleichartigkeit der Proben hin.

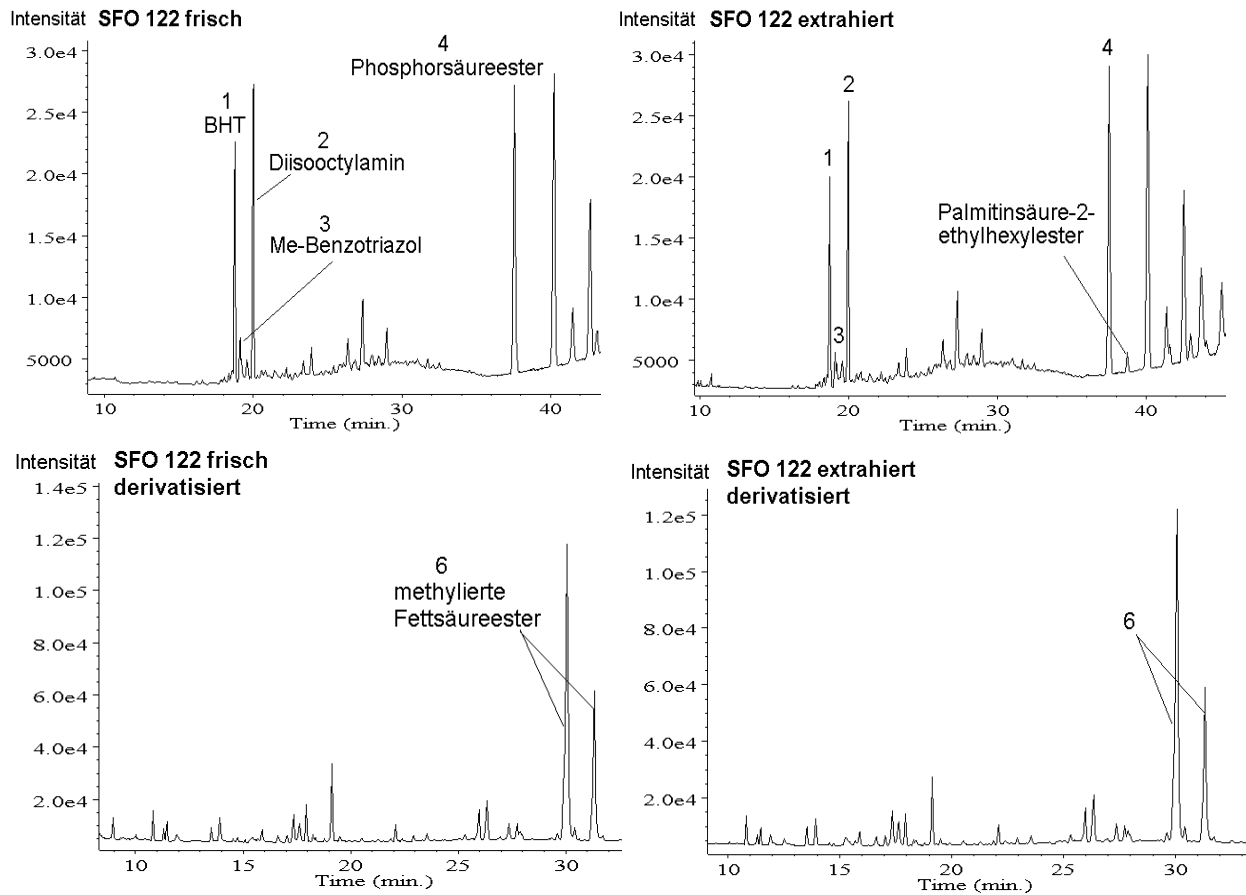


Abb. 5.11: GC/FID-Chromatogramme der Ethylacetat-Extrakte des frischen und extrahierten KSS SFO 122 (oben: underivatisiert, unten: methyliert)

Auffällig ist auch hier die bereits bei der Laborsäulenextraktion des KSS SFO 122 (Kap. 5.2.2) zu beobachtende Bildung, möglicherweise auch der Eintrag, des Palmitinsäure-2-ethylhexylesters. Wie bereits vermutet, könnte es sich um ein Reaktionsprodukt der mit den Additivgemischen zugesetzten Säure und freien 2-Ethylhexanols handeln. Im Verlauf der mehrmaligen Extraktion reichert sich diese, die Schmierstoffqualität nicht beeinträchtigende Verbindung von 0,82 mg/g (1. Extraktion) über 1,12 mg/g (2. Extraktion) auf schließlich ca. 3,65 mg/g (3. und 4. Extraktion) an.

Es ist zu sehen, daß diese mehrfachen Extraktionen nur einen geringen Einfluß auf die Zusammensetzung des KSS SFO 122 haben. Alle untersuchten Additive verbleiben auch nach zweifacher Extraktion mit optimalen Konzentrationen im KSS. Ab der dritten Wiederholung nehmen die Trimethylolpropanester-Gehalte geringfügig ab. Auffällig ist die Aufkonzentrierung des Benzotriazolderivates nach der dritten Extraktion. Eine Erklärung dafür liegt nicht vor. Möglicherweise handelt es sich um einen

Eintrag von außen. Auch die in den nachfolgenden Extraktionen unveränderte Verseifungszahl von ca. 12 mg KOH/g sowie die IR-Spektren des frischen und des viermal extrahierten KSS (Abbildung 5.12) bestätigen den Erhalt der stofflichen Zusammensetzung.

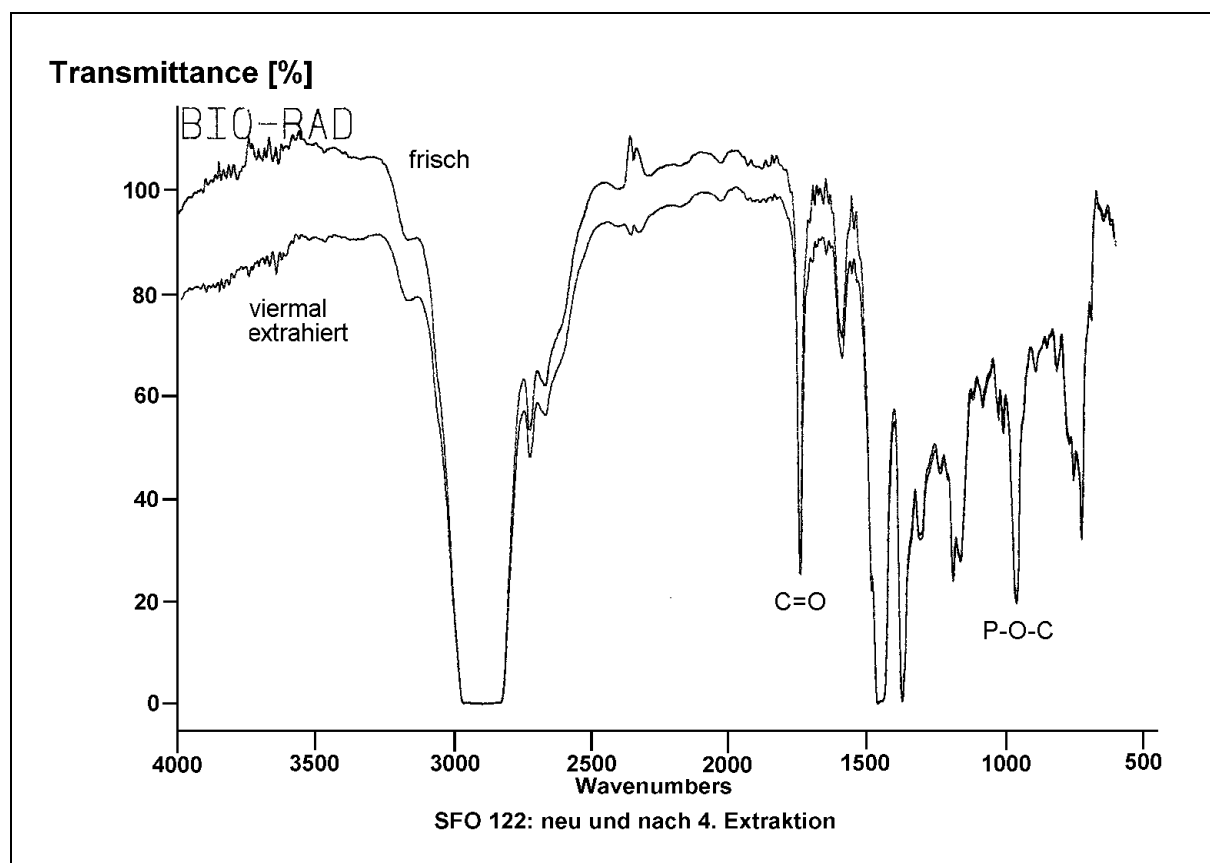


Abb. 5.12: IR-Spektren des frischen und viermal extrahierten KSS SFO 122

Die Recyclate erzeugen in den Absorptionsbereichen der Carbonsäureester bei 1.735 cm^{-1} (C=O-Valenz) bzw. 1.170 cm^{-1} (C-O-Valenz) und der Phosphorsäureester um $950\text{--}1.050\text{ cm}^{-1}$ (P-O-C-Valenz) ein mit dem Frischprodukt identisches Muster. Erkennbar ist das Fehlen der im Referenzspektrum des BHT scharfen OH-Valenz-Bande um 3.600 cm^{-1} (vgl. Anhang A 4-1) [137]. Die Intensität dieser Bande wird durch die sterische Hinderung der phenolischen Gruppe durch die *tert*-Butylgruppen verursacht. Damit wird die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die eine Abschwächung bzw. Verbreiterung der Bande bewirken, blockiert. Offensichtlich ist im vorliegenden Fall die Konzentration des BHT im KSS zu gering, um aus dem Schwingungsbereich des Vielkomponentengemisches sichtbar hervorzutreten.

5.6.2 Elementgehalte

Um zu ermitteln, ob das mehrfache Einwirken der Extraktionsbedingungen auf den KSS eine Anreicherung von Elementen im Schmierstoff begünstigt, wurden die Elementgehalte der jeweiligen Schmierstoffproben bestimmt.

Die in Abbildung 5.13 dargestellten Analysenwerte zeigen, daß im Verlauf mehrfacher extraktiver Schleifschlammentölungen mit keiner Elementanreicherung zu rechnen ist. Die detaillierten Werte sind im Anhang unter A 5 aufgeführt.

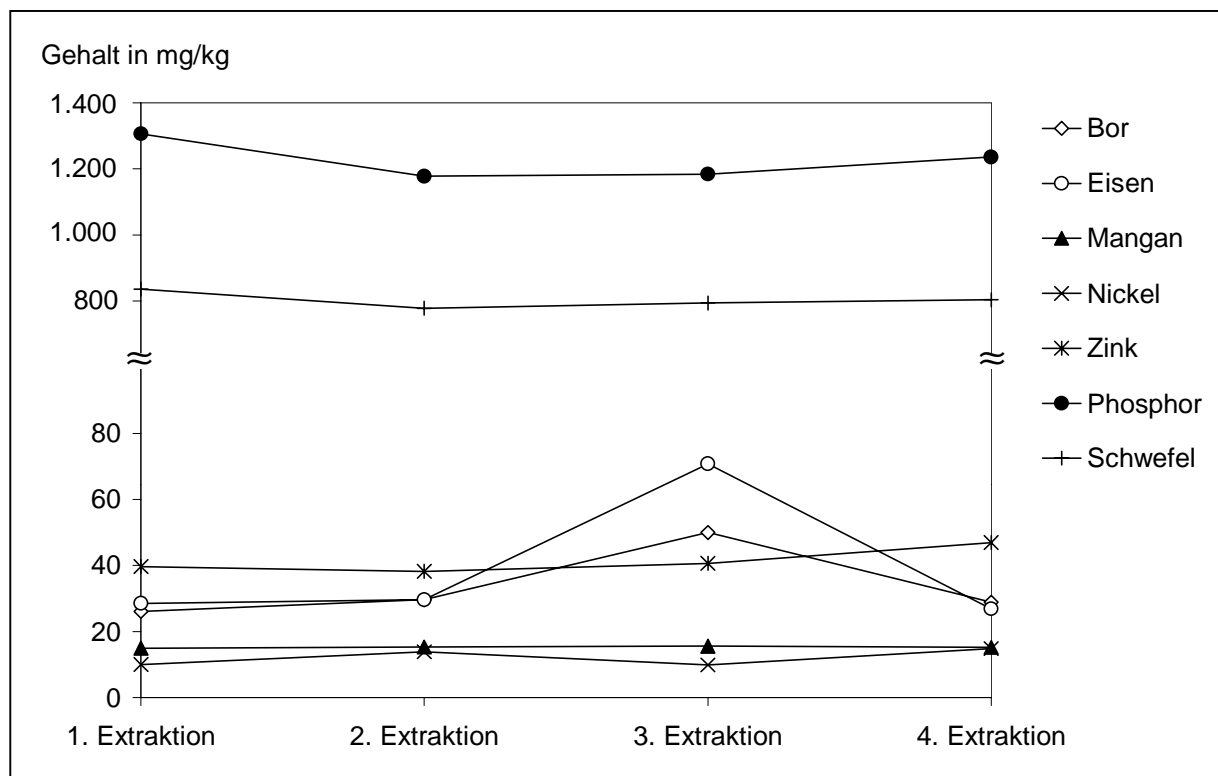


Abb. 5.13: Elementgehalte im KSS SFO 122 nach mehrfacher Extraktion

Die angeführten Elementanteile resultieren, mit Ausnahme des ursprünglich im KSS enthaltenen Phosphors und Schwefels, ausschließlich aus der Extraktion, d.h. sie sind nicht durch den Gebrauch des KSS im maschinellen Einsatz bedingt. In erster Linie erfolgt der Eintrag durch die Aufnahme feiner Feststoffpartikel im Lösungsmittel-KSS-Gemisch und deren Austrag aus der Extraktions- in die Destillationskammer beim Ablassen dieses Gemisches. Das Abdestillieren des Lösungsmittels führt zur Anreicherung des Abriebs im KSS.

Nach der ersten Extraktion können Eisen, Mangan, Nickel und Zink nachgewiesen werden, die aus den Werkstücklegierungen stammen und zuvor nicht im KSS enthalten waren. Bor wird durch Abnutzung der Schleifscheibe, die aus kubischem Bornitrid aufgebaut war (CBN), eingetragen. Die nach der dritten Extraktion registrierten Konzentrationszunahmen von jeweils 30 mg/kg auf ~71 mg/kg für Eisen bzw. auf ~50 mg/kg für Bor stellen in dieser Untersuchungsreihe Maximalwerte dar, die in der vierten Extraktion nicht mehr erreicht oder gar übertroffen werden. Es könnte sein, daß diese Schwankungen lediglich auf Inhomogenitäten bei der Probenahme zurückzuführen sind.

5.7 Lagerung des Schleifschlamm

5.7.1 Elementanreicherung

Da es im betrieblichen Ablauf aus den unterschiedlichsten Gründen (Sammeln für die Zentralanlage, Arbeitsausfall etc.) häufig zu einer Lagerung der ölhaltigen Metallspäne kommt, bevor diese der Aufarbeitung unterworfen werden, wurde in einem weiteren Versuch die extraktive Rückgewinnung des Ecocut HSG 915 LE erst nach 2,5monatiger Lagerung des Schleifschlamm vorgenommen. Anders als bei der sofortigen Extraktion ölhaltiger Späne können hierbei nicht allein durch die Entölung Metalle in Form fester Partikel eingetragen werden, sondern es können sich mit der Zeit auch Elemente durch Komplexierungs- und Lösungsvorgänge im KSS anreichern.

Abbildung 5.14 stellt die Elementgehalte im sofort dem Schleifschlamm entnommenen, überstehenden KSS Ecocut (0 Tage Lagerung) sowie der nach 39, 75 und 100 Tagen erhaltenen Schmierölproben graphisch dar. Aus dem 100 Tage gelagerten Schleifschlamm wurde schließlich der KSS extraktiv zurückgewonnen. In Anhang A 6 sind die Analysenwerte explizit aufgeführt.

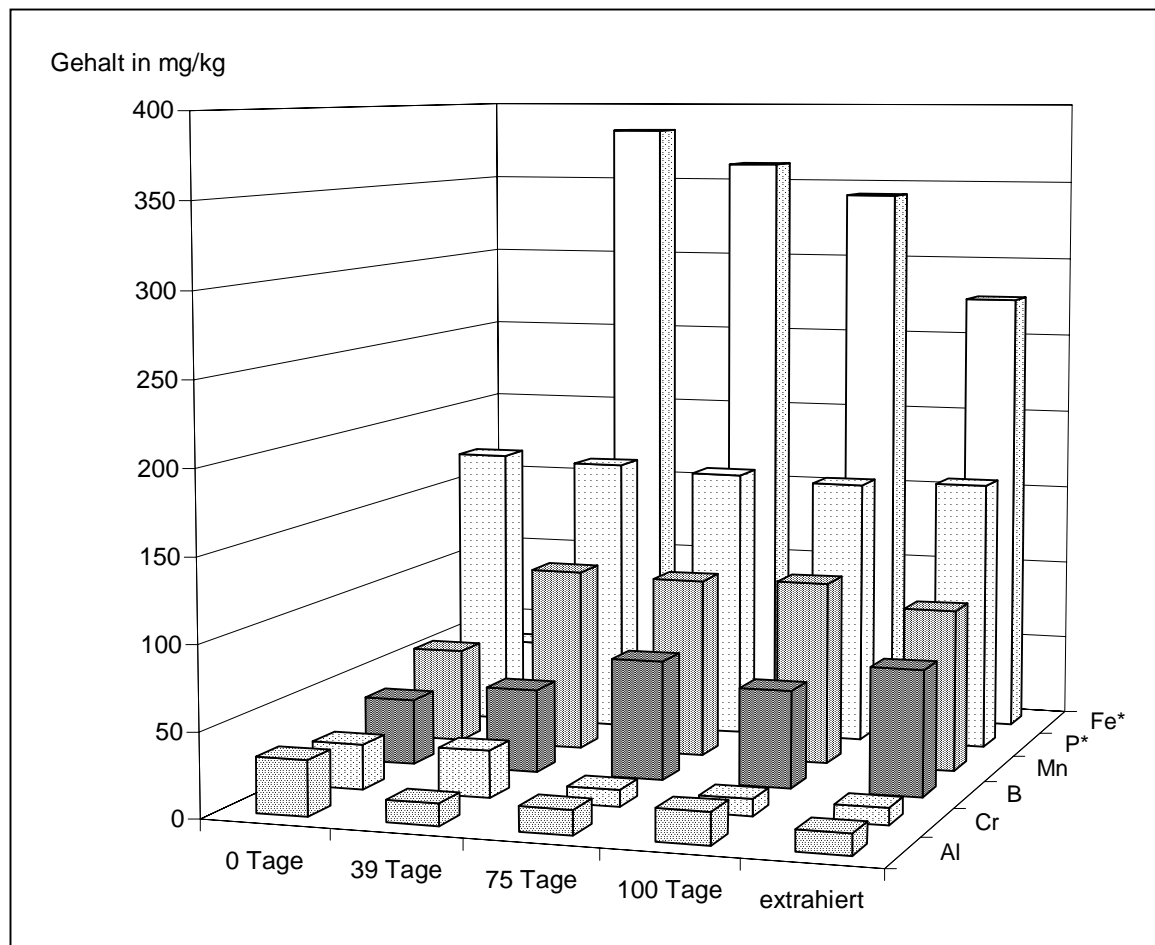


Abb. 5.14: Elementgehalte im KSS Ecocut bei Lagerung des Schleifschlammes und anschließender Extraktion [mg/kg]

(* Die Eisen- und Phosphorgehalte sind zur besseren Übersicht als Wert/10 dargestellt.)

Aus der Grafik geht hervor, daß die Lagerung des Schleifschlammes eine Konzentrationserhöhung insbesondere für Eisen und Mangan im KSS bewirkt. Dabei sind vor allem die ersten Wochen ausschlaggebend dafür, wie hoch das Maß der Anreicherung ist. Vom Tag 0 bis Tag 39 der Lagerung steigt der Eisengehalt um etwa das 10fache von ~369 mg/kg auf 3.830 mg/kg. Der Mangananteil im KSS verdoppelt sich von 58 mg/kg auf ~110 mg/kg.

Interessant ist, daß, obwohl sich Chrom in etwa der gleichen Menge wie Mangan in der 20MnCr5-Legierung befindet (beide ca. 1,2 %, Abb. 5.9), Chrom in sehr viel geringerem Maß im KSS angereichert wird (maximal 28,5 mg/kg). Ursache dafür ist das unterschiedliche Redox-Verhalten beider Metalle, das in anderen Untersuchungen zu ähnlichen Resultaten führte [96].

Das Normalpotential von aktivem Chrom beträgt $-0,71\text{ V}$ (Cr/Cr^{3+}), dasjenige von Mangan $-1,1\text{ V}$ (Mn/Mn^{2+}), wodurch Mangan unedler als Zink ist (Zn/Zn^{2+} : $-0,76\text{ V}$). Des weiteren neigt Chrom dazu, in einen Zustand der Passivität überzugehen. Die mit der Passivierung der Oberfläche verbundene Reaktionsunfähigkeit wird durch eine Verschiebung des Normalpotentials auf $+1,3\text{ V}$ verursacht, entsprechend einer Stellung in der Spannungsreihe zwischen den edlen Metallen Quecksilber (Hg/Hg^{2+} : $+0,85\text{ V}$) und Gold (Au/Au^{3+} : $+1,42\text{ V}$) [96, 138].

Die Abnahme der Konzentrationen für Eisen und Chrom mit zunehmender Lagerung kann bedingt sein durch Inhomogenitäten bei der Probenahme und einen fortschreitenden Entzug von Fest- und Schwebstoffen aus dem KSS durch Bildung eines Bodensatzes. Das Aluminium wird vermutlich durch den beim KSS-Gebrauch unvermeidlichen Fremdeintrag angereichert. Die Anreicherung von Bor im KSS Ecocut auf maximal 72 mg/kg ist darauf zurückzuführen, daß der untersuchte Schleifschlamm auch Abriebpartikel des Werkzeugmaterials CBN enthielt. Die Konzentration des Phosphors, die eine Aussage zum Gehalt an Diolethylhydrogenphosphit als EP/AW-Additiv gibt und auch in Tabelle 5.10 aufgeführt ist, bleibt mit $1.690 \pm 60,0\text{ mg/kg}$ während der Lagerzeit nahezu konstant.

5.7.2 Additivkonzentrationen

Neben der Verfolgung einer Elementanreicherung galt es des weiteren herauszufinden, ob eine andauernde Lagerung der ölhaltigen Späne möglicherweise dazu führt, daß sich die stoffliche Zusammensetzung des anhaftenden KSS verändert. Denkbar ist hier in erster Linie das Einsetzen von Alterungsprozessen, die zu einer Abreicherung an additivierten Inhaltsstoffen und einer Bildung produktfremder Verbindungen führen können. Diese Veränderungen wären zwar nicht durch die nachfolgende Extraktion verursacht worden, ließen sich aber im extrahierten KSS nachweisen.

In Tabelle 5.10 sind die Gehalte der Additivkomponenten und die Verseifungszahlen aufgeführt, die in den verschiedenen Lagerungszeiträumen bzw. nach der Extraktion im KSS Ecocut vorlagen.

Tab. 5.10: Additivkonzentrationen des KSS Ecocut HSG 915 LE [mg/g] und Verseifungszahlen [mg KOH/g] bei Lagerung der Späne vor dem Extrahieren

Additiv	0 Tage	39 Tage	75 Tage	100 Tage	extrahiert
Schmierzusätze					
Stearinsäureester	58,5	40,0	39,5	53,2	56,0
Palmitinsäureester	32,3	33,0	26,8	33,3	38,8
Lardöl	23,9	23,2	22,4	21,7	22,0
Oleylalkohol	22,2	20,0	18,6	20,3	21,4
EP/AW-Zusatz					
Gesamtphosphor	1,70	1,69	1,66	1,63	1,65
Verseifungszahl [mg KOH/g]	29,9	28,8	30,4	28,5	29,0

Die Werte der Standproben schwanken innerhalb von 100 Tagen lediglich um die Ausgangsmengen. Interessant ist die zu beobachtende Aufkonzentrierung der Additive durch die Lösungsmittelextraktion der gelagerten Probe um durchschnittlich 5 %. Eine Erklärung dafür könnte mit der einsetzenden Alterung des Schmieröls während der Lagerzeit, dem beginnenden Abbau langkettiger zu kürzerkettigen Verbindungen und der damit verbundenen Bildung leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe zusammenhängen. Diese Verbindungen werden durch die Temperaturzufuhr bei der Extraktion aus dem KSS ausgetragen. Headspace-Untersuchungen ergaben, daß der Anteil der flüchtigen, überwiegend aliphatischen Hauptkomponenten im extrahierten KSS um ca. 23 - 85 % geringer als im gelagerten KSS ist. Auch verbleibt, wie bereits erwähnt, ein geringer Anteil an Schmierstoff im Lösungsmittel gelöst. Dieser Anteil kann in geringem Umfang zur Verschleppung von Verbindungen in die Kühlschmierstoffe der nachfolgenden Extraktion und einer Aufkonzentrierung gleichartiger Spezies führen. Die Aufkonzentration der Inhaltsstoffe bewirkt eine Angleichung der Additivgehalte an die ursprünglich, d.h. vor der Lagerung des Schleifschlamm, im KSS vorliegenden Konzentrationen und sollte damit keine Qualitätsbeeinträchtigung des wiedergewonnenen Schmierstoffes darstellen.

In Abbildung 5.15 sind zum direkten Vergleich die IR-Spektren des frischen, des direkt nach dem Gebrauch sowie des nach 100 Tagen Lagerung aus dem Schleifschlamm entnommenen KSS Ecocut übereinander dargelegt.

Im Wellenzahlbereich der Fettsäureester sind keine Differenzen zwischen den Proben zu sehen. Im Schwingungsbereich des Phosphorsäureesters ist dies nur eingeschränkt zu erkennen, da die Bande durch die Matrix stark überlagert wird.

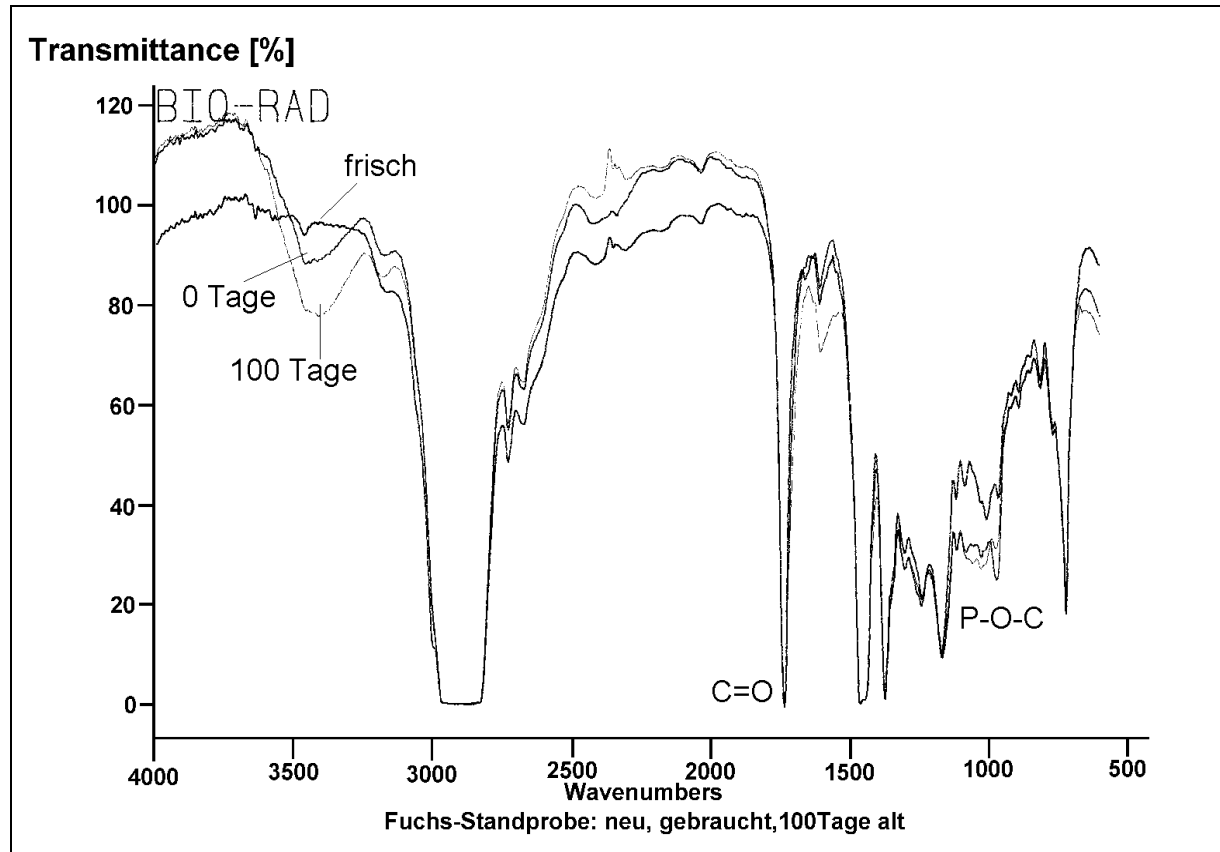


Abb. 5.15: IR-Spektren des frischen, gebrauchten (0 Tage) und 100 Tage gelagerten KSS Ecocut HSG 915 LE

Es ist aber erkennbar, daß durch den Gebrauch und mit zunehmender Lagerzeit Alterungsprodukte in den Schmierstoffen angereichert werden [23, 130]. Die Bildung derartiger Verbindungen erfolgt durch Oxidation mit Luftsauerstoff. Diese qualitative Veränderung wird im Bereich zwischen $3.600 - 3.200 \text{ cm}^{-1}$ durch die breite Bande der OH-Schwingung belegt.

Daß es sich hierbei nicht um den als schmierwirksames Additiv zugesetzten und im Referenzspektrum an gleicher Stelle absorbierenden Oleylalkohol handelt (Anhang A 4-2), wird durch das Fehlen seiner Bande im Frischprodukt deutlich. Die Schlüsselbande des im Konzentrationsbereich von 1-2 % zugesetzten Fettsäurealkohols ist ebenso wie die des phenolischen Antioxidants BHT im KSS SFO zu wenig intensiv, um im IR-Spektrum sichtbar zu werden [24].

5.8 Extraktion des nativen KSS 9104

Im Hinblick auf den ökologisch sinnvollen Einsatz esterbasierter Schmierstoffe, und angesichts dessen, daß sie beim Einkauf etwa dreimal soviel Kosten verursachen wie der Kauf mineralölbasierter KSS, stellt sich gerade bei diesen Produkten die Frage nach ihrer Rückgewinnungsmöglichkeit aus Metallschlämmen und ihrer Güte nach dem Recycling.

Der Esterschmierstoff 9104 der Fa. Castrol wurde deshalb im IWF bei der Erzeugung definierter Schleifschlämme unter Einsatz eines keramischen bzw. eines kunstharzgebundenen Schleifscheibenmaterials eingesetzt. Dabei verlief die Esterrückgewinnung mit 0,3 - 0,5 % Restölgehalt in den Spänen verglichen mit der Extraktion mineralöhlaltiger Metallspäne, deren Restölgehalte zwischen 1,0 - 1,3 % lagen, sehr zufriedenstellend.

5.8.1 Qualität des extrahierten Esters

In Tabelle 5.11 ist die ermittelte Zusammensetzung des KSS 9104 vor und nach der Extraktion aufgeführt. Anhand des Datenvergleichs wird ersichtlich, daß auch die Verteilung der Inhaltsstoffe des KSS 9104 durch die Extraktionsbedingungen weitgehend konstant bleibt, bzw. hier ebenso wie in den vorangegangenen Untersuchungen teilweise eine geringe Zunahme der Esterkonzentrationen registriert wird.

Die Untersuchungen zeigen, daß der Ester 9104 neben seiner, in anderen Forschungsprojekten erwiesenen hervorragenden Eignung für den maschinellen Einsatz (gute Schleifparametereigenschaften, Alterungsstabilität etc. [28, 96]) und seiner guten biologischen Abbaubarkeit [62], auch im Hinblick auf eine extraktive Rückgewinnung den mineralölbasierten KSS nicht nachsteht.

Tab. 5.11: Zusammensetzung des KSS 9104 [mg/g] und physikalisch-chemische Kenndaten vor und nach der Extraktion aus zwei Schleifschlämmen

Scheibenmaterial →		Keramik		Kunstharz	
Verbindung	frisch	vor Extraktion	nach Extraktion	vor Extraktion	nach Extraktion
2-Ethylhexylester der					
Palmitinsäure	943,0	922,0	951,0	944,0	956,0
Stearinsäure	26,0	25,6	26,1	26,5	26,1
Myristinsäure	15,2	13,6	13,9	14,1	14,20
Laurinsäure	7,69	8,16	8,41	8,26	8,18
BHT	1,25	0,96	0,96	1,12	1,08
Verseifungsz. [mg KOH/g]	147	154	147	151	153
Viskosität [mm ² /s]	8,5	8,8	8,8	8,8	8,8
Flammpunkt [°C]	200	180	180	180	180

Die Ergebnisse für den Esterschmierstoff sind besonders vielversprechend, da mit der Recyclingfähigkeit aus dem Schleifschlamm somit ein weiterer wichtiger Aspekt für den generell möglichen und vorteilhaften Ersatz der mineralöhlhaltigen KSS durch esterbasierte Produkte positiv bewertet werden kann.

5.8.2 Einfluß des Scheibenmaterials

Die mit dem Ester behafteten Schleifschlämme wurden, wie bereits erwähnt, mit dem Einsatz von Schleifscheiben auf Kunstharz- bzw. keramischer Basis an Metallbearbeitungsmaschinen am IWF erzeugt. Durch die anschließende Entölung sollte festgestellt werden, ob möglicherweise die Nutzung dieser verschiedenen Werkzeugmaterialien einen Einfluß auf das Entölungsergebnis hat. Denkbar wäre neben einer Anreicherung von Schleifscheibenabrieb im KSS, daß bspw. das Lösungsmittel Isohexan Scheibenmaterial anlöst, dieses nach Abzug des Isohexans im KSS verbleibt und dadurch die stofflichen Eigenschaften des Recyclats verändert werden.

Daß das Scheibenmaterial bei der extraktiven KSS-Rückgewinnung keinen Einfluß auf die Additivgehalte im Ester hat, zeigt Tabelle 5.11.

Eine elementanalytische Untersuchung der Ester vor und nach der Extraktion zeigte, daß durch die Bearbeitung des Legierungsmaterials, welches hauptsächlich aus Eisen sowie Chrom, Nickel, Mangan, Molybdän und Vanadium bestand, lediglich eine geringe Anreicherung von Nickel im gebrauchten KSS zu beobachten ist. Diese läßt sich auch im extrahierten Schmierstoff wiederfinden (Tabelle 5.12). Nach der Extraktion läßt sich zudem Eisen im KSS nachweisen, das in Form feinsten Partikel in den KSS eingetragen wird.

Tab. 5.12: Einfluß einer Keramik- und einer Kunstharz-Schleifscheibe sowie der Legierung auf die Elementgehalte in den Spänen und im KSS 9104 [mg/kg]

Scheibenmaterial →	Keramik			Kunstharz		
Element	Späne	vor Extraktion	nach Extraktion	Späne	vor Extraktion	nach Extraktion
Legierungsmaterial						
Eisen	936.000	<5	101	845.000	<5	12,0
Chrom	17.200	<10	<10	16.600	<10	<10
Mangan	1.860	<5	<5	2.050	<5	<5
Molybdän	3.100	<20	<20	2.970	<20	<20
Nickel	33.000	19,9	14,6	31.400	14,4	11,9
Vanadium	904	<10	<10	519	<10	<10
Scheibenmaterial						
Bor	467	32,0	24,5	79,7	25,5	19,8
Aluminium	1.520	11,7	<5	377	<5	<5

Bedingt durch den Einsatz der keramischen Scheibe reichern sich Aluminium und Bor mit 1.520 mg/kg bzw. 467 mg/kg in etwa der 5fachen Menge in den Spänen an, als es beim Gebrauch der Kunstharz-Scheibe der Fall ist. Dadurch lassen sich auch im anhaftenden gebrauchten Ester 11,7 mg/kg Aluminium und 32,0 mg/kg Bor nachweisen. Nach der Extraktion sinkt der Aluminiumgehalt auf < 5 mg/kg und der Boranteil auf 24,5 mg/kg. Der höhere Borgehalt ist darauf zurückzuführen, daß bereits im Frischprodukt 17,2 mg/kg Bor vorhanden waren.

Die Ergebnisse lassen die Schlußfolgerung zu, daß es ohne signifikanten Einfluß auf die Beschaffenheit des recycelten Esters ist, ob zur Bearbeitung der Werkstücke eine keramische oder eine kunstharzgebundene Schleifscheibe eingesetzt wird. In beiden Anwendungsfällen wurde mit der Extraktion eine gute Abtrennung des nativen KSS in seiner ursprünglichen Zusammensetzung von den Metallspänen erreicht.

5.9 Einbeziehung anderer Entölungsverfahren

5.9.1 Untersuchte Verfahren

In der Praxis existiert eine ganze Reihe von Schleifschlammmentölungsverfahren, wobei die Palette vom einfachen Zentrifugieren bis hin zur thermischen Vakuumdestillation der öligen Schlämme reicht. Es galt folglich zu untersuchen, inwiefern die Lösungsmittlextraktion den anderen Verfahren gleichgestellt ist, bzw. ob es in der Gegenüberstellung Vor- oder Nachteile aufweist.

In Tabelle 5.13 sind die beteiligten Firmen und die von ihnen angewendeten Entölungsprinzipien, die in Kap. 3.2.2 beschrieben wurden, aufgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Verfahren mit einem Schleifschlamm gleicher Herkunft und Zusammensetzung durchgeführt. Er wurde bei der Herstellung von Bohrern (Nuten-schleifen) unter Anwendung des KSS SFO 122 mit dem Legierungsmaterial HSS 1.2210 und einem galvanisch gebundenen CBN-Werkzeug erzeugt. Der Ölgehalt der zu entölenen Schleifschlämme betrug 50 %. Da im VW-Werk mit den KSS Ecocut HSG 915 LE bzw. dem Ester 9104 gearbeitet wird, wurden dort zudem Späne durch Pressen entölt, die mit diesen beiden KSS behaftet waren.

Tab. 5.13: Projektpartner und untersuchte Entölungsverfahren

Beteiligung	Entölungsverfahren
Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik (IWF)	Lösungsmittlextraktion
OHL Engineering GmbH, Stetten a.k.M.	Vakuumdestillation
ALD Vacuum Technologies, Erlensee	Vakuumthermische Destillation
Forschungszentrum Karlsruhe	Extraktion mit superkritischem CO ₂
Volkswagenwerk Wolfsburg	Pressen

5.9.2 Inhaltsstoffanalyse der Recyclate

Aus Tabelle 5.14 ist zu entnehmen, daß die Wiederfindungen der Additive in den zu vergleichenden Verfahren z.T. stark von den Ausgangswerten abweichen. Lediglich die Rückgewinnung durch die vakuumthermische Destillation bewirkt offenbar bei

keiner der Additivkomponenten eine auffällige Abreicherung der Verbindungen. Es liegen eine weitgehend konstante stoffliche Zusammensetzung bzw. eine auch bei diesem Verfahren zu beobachtende Aufkonzentrierung der Trimethylolpropanester im Recyclat gegenüber dem zuvor untersuchten gebrauchten Schmierstoff vor.

Tab. 5.14: Additivgehalte im KSS SFO 122 nach unterschiedlicher Rückgewinnung
[mg/g]

Additiv	frisch	nach Gebrauch	Extraktion	Vakuumdestillation	vakuumthermische Destillation	CO ₂ -SFE
Fettsäureester	35,5	29,5	32,7	268,0	36,1	25,6
Triphenylphosphat	1,04	1,29	1,40	0,24	1,20	1,35
BHT	1,11	0,46	0,15	0,12	0,45	0,19
Methylbenzotriazol	0,50	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
VZ [mg KOH/g]	10,1	9,0	11,8	n.b.	11,6	12,3
Viskosität [mm ² /s]	19,0	22,0	22,0	n.b.	19,2	22,7
Flammpunkt [°C]	168	170	165	n.b.	155	180

n.b.: nicht bestimmt (Probenmenge nicht ausreichend)

Die Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid bewirkte eine Abnahme des Estergehalts um ca. 13 %. Ob dieses Verhalten repräsentativ ist, kann allein aus diesen Untersuchungen nicht abgeleitet werden. In anderen Forschungsvorhaben zeigte sich jedoch, daß die Löslichkeit in Kohlendioxid für native Esteröle sehr viel schlechter ist als die der Mineralöle [92, 94]. Begründet wird dies durch die große Molekülgröße der Esterkomponenten im nativen Öl. Neben der chemischen Natur des Öls und den zugesetzten Additiven spielen bei der CO₂-Extraktion insbesondere die Wahl des Modifier sowie Druck und Temperatur eine Rolle [139, 140]. Eine Anpassung dieser Parameter könnte das Ergebnis möglicherweise optimieren. Auch ergaben z.B. Untersuchungen zur Abtrennung von Fettsäurealkoholen aus Alkylpolyglucosidgemischen (Anwendung in Waschmitteln), daß Ethan gegenüber Kohlendioxid als superkritisches Extraktionsmittel für die langkettigen Alkohole zu bevorzugen ist [141].

Auffallend ist die bei diesen Versuchen registrierte starke Konzentrationsabnahme an BHT sowohl durch die Lösungsmittlextraktion als auch durch die Vakuumdestillation und superkritische CO₂-Extraktion. Für die Lösungsmittlextraktion konnte gezeigt werden, daß dieses Verhalten nicht generell zu beobachten ist. Für die, dem Prinzip nach sehr schonende, CO₂-Extraktion ist für eine vollständige BHT-Extraktion, ähnlich wie für die Ester, eventuell die Parametereinstellung zu korrigieren.

Grundsätzlich ist festzuhalten, daß sich bereits in der gebrauchten Schmierölprobe weniger als die Hälfte (460 µg/g) der im Frischprodukt eingesetzten Menge an BHT (1.110 µg/g) nachweisen läßt, und deshalb dem KSS neu zugesetzt werden müßte. Nach Herstellerangaben wird jedoch BHT in der betrieblichen Routineanalytik nicht regulär überwacht. Vermutlich, weil es keinen direkten Einfluß auf die Schmierleistung des KSS hat. Gleiches gilt für den Buntmetalldeaktivator, das Methylbenzotriazol, dessen Gehalt im gebrauchten KSS mit weniger als 0,002 % bereits weit unterhalb der ursprünglichen Konzentration von 0,1 % lag. Das Verhalten dieses Additivs konnte deshalb innerhalb des Verfahrensvergleichs nicht weiter verfolgt werden.

Besonders auffällig ist die starke inhaltliche Veränderung des Schmierstoffs nach seiner Rückgewinnung durch Destillation aus dem Schleifschlamm. Dabei kommt es zu drastischen Konzentrationsabnahmen beim Phosphorsäureester von 1,29 mg/g auf lediglich 0,24 mg/g, was einer Abnahme von ca. 86 % entspricht. Dieser tribologisch bedeutsame EP/AW-Zusatz wird regelmäßig im Betriebsprozeß überwacht und besitzt meist einen relativ engen Anwendungskonzentrationsbereich. Bei dessen Unterschreiten wird unmittelbar mit entsprechender Neudosierung reagiert. Dies ist notwendig, um eine gleichbleibend gute Qualität der bearbeiteten Werkstücke zu gewährleisten.

Entgegen den Informationen, die man aus den Daten in Tabelle 5.14 erhält, ist die vakuumthermische Destillation bei den Anwendern bekannt dafür, die Additive abzureichern und damit die Qualität der Schmierstoffe zu mindern. Anhand der aufgeführten Ergebnisse wird diese Problematik vor allem deshalb nicht so deutlich, weil durch die Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes nicht nur die Phosphorsäureester erfaßt werden, sondern auch der Phosphoranteil, der als Abrieb der phosphatierten Legierung in den KSS eingetragen wird.

Die übereinandergelegten IR-Spektren der Recyclate (Abbildung 5.16) geben jedoch einen Hinweis auf eine Abnahme an Phosphorsäureester durch das vakuumthermische Destillationsverfahren. Die entsprechende Bande um 950 cm^{-1} fällt weniger intensiv aus als die gemeinsame scharfe Bande der beiden extrahierten Proben.

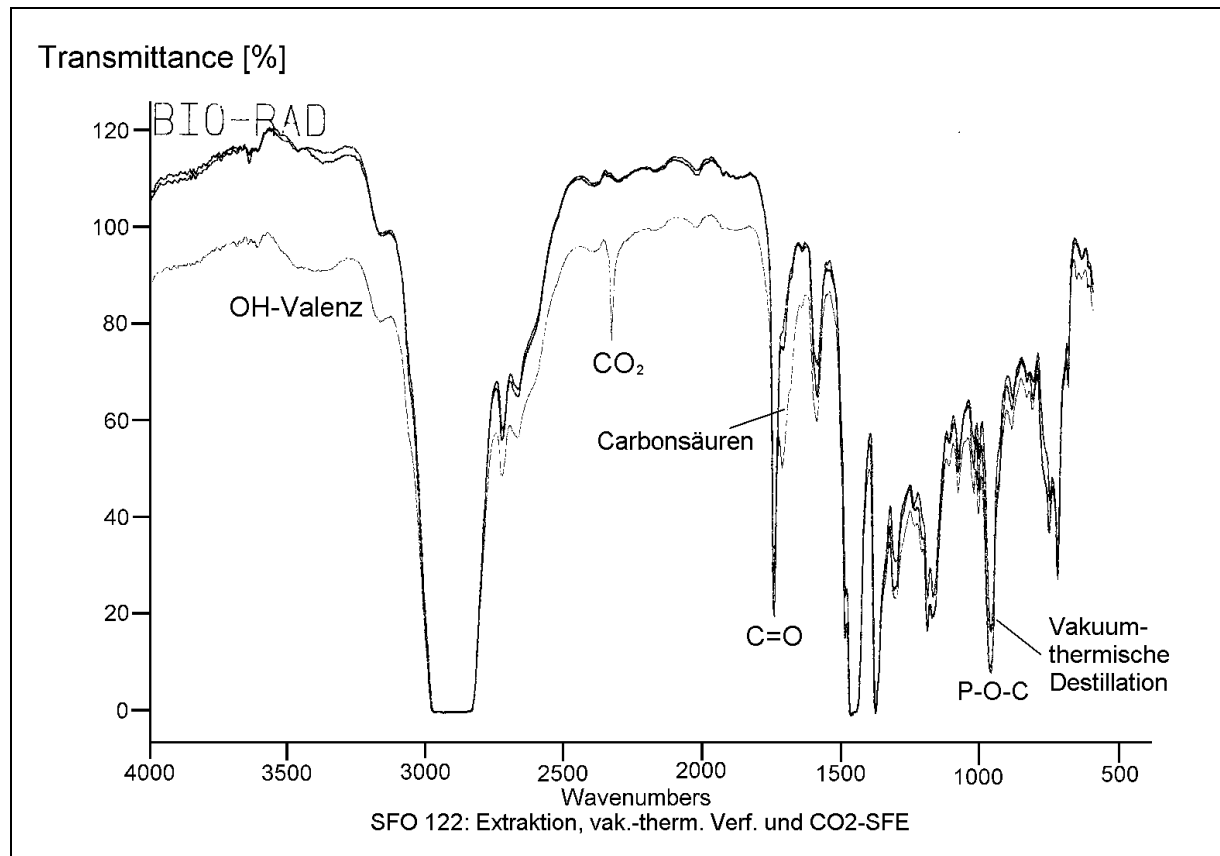


Abb. 5.16: IR-Spektren des mittels Lösungsmittlextraktion, vakuumthermischer Destillation und CO₂-Extraktion zurückgewonnenen KSS SFO 122

Das Spektrum der CO₂-extrahierten KSS SFO 122 ist durch die charakteristische Bande des Kohlendioxids bei 2.400 cm^{-1} sowie die sichtbare Bande der Carbonsäuregruppen bei 1.700 cm^{-1} (C=O-Valenz) gekennzeichnet. Deren Auftreten kann z.B. auch die erhöhte Verseifungszahl nach der Anwendung dieser Entölungsvariante bewirken. Durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken an der OH-Gruppe bzw. die Zunahme von Oxidationsprodukten resultiert die breite Bande zwischen 3.600 und 3.200 cm^{-1} .

Viskosität und Flammpunkt des vakuumthermisch-destillierten KSS waren jeweils niedriger als in dem gebrauchten oder z.B. auch in den extrahierten Proben (Tabelle 5.14). Dies lässt auf eine Veränderung des Grundöls und damit möglicherweise auch

weiterer tribologischer Parameter schließen. Wird beispielsweise durch die extremen Prozeßbedingungen (Temperaturen um 260 °C und ein Vakuum von ca. 10-30 hPa) die Grundölstruktur zugunsten kürzerkettiger Spaltprodukte bzw. polymerer Ablagerungen beeinflusst, kann dies gegebenenfalls neben der Neudosierung der ursprünglichen Additive auch noch den Zusatz eines Viskositätsindex-Verbesserers (z.B. Polyisobuten) notwendig machen.

Stärker kommen die stofflichen Veränderungen durch das IR-Spektrum des mittels Vakuumdestillation herausgelösten KSS SFO 122 zum Ausdruck (Abbildung 5.17).

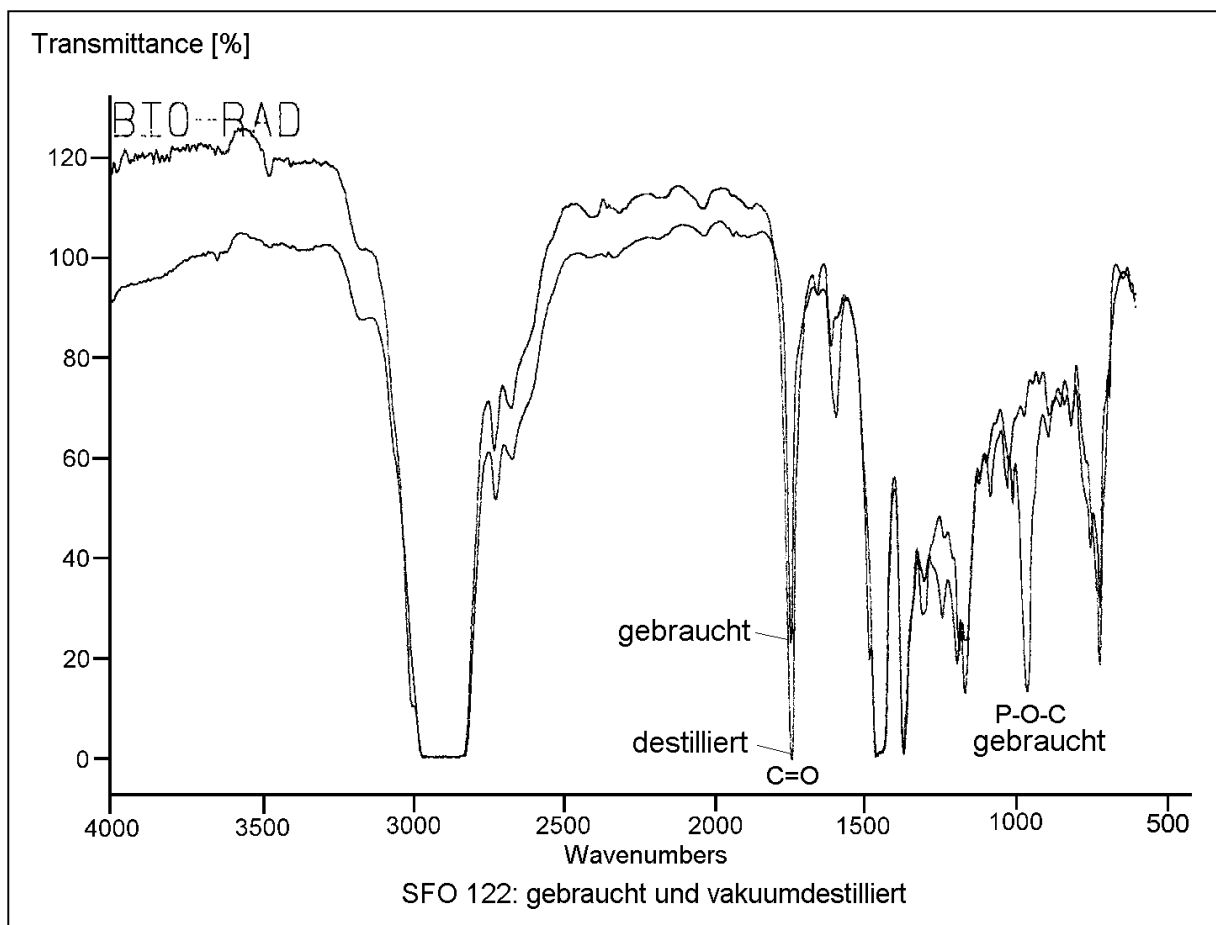


Abb. 5.17: IR-Spektrum des gebrauchten und mittels Vakuumdestillation erhaltenen KSS SFO 122

Anhand der übereinandergelegten Spektren des destillierten und des gebrauchten KSS werden im zurückgewonnenen Schmierstoff sowohl die Zunahme an Fettsäureestern als auch die starke Ausmagerung des Phosphorsäureesters anhand der Intensitätssteigerung der C=O-Bande bzw. des Fehlens der P-O-C-Valenzbande gegenüber dem gebrauchten KSS sichtbar.

Als nachteilig wird nach Informationen der beteiligten Partner an den Verfahren der vakuumthermischen Destillation bzw. der Vakuumdestillation zudem der unangenehme Geruch empfunden, der anschließend die erhaltenen KSS kennzeichnet. Es ist durchaus vorstellbar, daß die scharfen Destillationsbedingungen die Entstehung von Hydrolyse- und Abbauprodukten der Esterkomponenten fördern, so daß sich geruchsintensive Aldehyde und Alkohole anreichern können.

Nach Untersuchungen mittels Headspace-GC/MS ist in den entsprechenden KSS die Bildung einer Vielzahl leichtflüchtiger Verbindungen anhand zunehmender Peakzahl und -intensitäten zu verfolgen. Allerdings wurden mit Hilfe der Bibliothekssuche lediglich einige aromatische Verbindungen, z.B. alkylierte Phenole und Xylole, mit über 90 %iger Sicherheit detektiert. Zum überwiegenden Teil handelte es sich bei den volatilen Inhaltsstoffen um Kohlenwasserstoffe, wie Alkane und niedrige Alkohole, die Massenzahlen kleiner m/z 90 besaßen und nicht weiter spezifiziert wurden.

Der Geruch kann somit nicht auf konkrete Einzelverbindungen zurückgeführt werden, sondern wird in erster Linie durch das gemeinsame Vorhandensein von alkoholischen, alkylierten aromatischen bzw. stickstoffhaltigen Verbindungen verursacht und möglicherweise durch summarische Effekte verstärkt.

Wie zudem festgestellt wurde, reichern sich im KSS nach der destillativen Rückgewinnung auch eine Vielzahl schwererflüchtiger Fremdverbindungen an. In Abbildung 5.18, in der die GC/FID-Chromatogramme der extrahierten und der mittels vakuumthermischer Destillation erhaltenen Proben des KSS SFO 122 gegenübergestellt sind, werden diese Einträge ersichtlich.

Nach massenspektrometrischer Charakterisierung handelt es sich bei den eingetragenen Hauptkomponenten um die Methylester der Hexadecansäure (m/z 239, 256), der Ölsäure (m/z 264, 282) sowie der Stearinsäure (m/z 282). Das Auftreten des Isooctylester (2-Ethylhexylester der Hexadecansäure) wurde bereits bei anderen Extraktionen beobachtet (vgl. Kap. 5.2.2 und 5.6.1). Das diese Verbindung auch in der mittels vakuumthermischer Destillation zurückgewonnenen Probe angereichert wird, könnte neben der möglichen Bildung durch Anwesenheit des Diisooctylamins ebenso ein Hinweis darauf sein, daß dieser Ester auch in einer Reihe anderer KSS eingesetzt wird und er dadurch leicht innerhalb der Entölungsanlagen verschleppt werden kann.

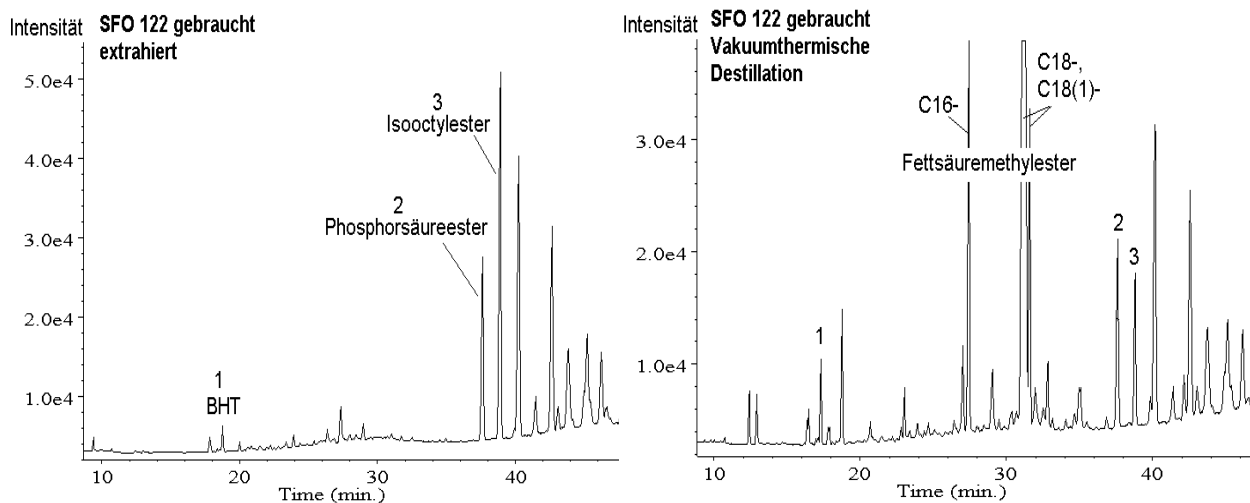


Abb. 5.18: GC/FID-Chromatogramme des extrahierten und mit vakuumthermischer Destillation zurückgewonnenen KSS SFO 122

Die rein mechanisch durch Auspressen des Schleifschlamm wiedergewonnenen KSS Ecocut HSG 915 LE und der Ester 9104 wiesen keine signifikante Veränderung der Additivgehalte auf. Das war auch nicht zu erwarten, da bei diesem Verfahren keine weiteren Faktoren, wie Temperatur, Unterdruck, Lösungsmittel etc. auf den Schmierstoff einwirken.

Abbildung 5.19 zeigt, daß sich jedoch bei der Elementanreicherung ein anderes Bild ergibt. Bedingt durch die mechanische Krafteinwirkung wird ein Großteil der Feststoffpartikel durch das Filtervlies gedrückt und reichert sich im KSS an. Besonders deutlich wird dies für das Hauptlegierungselement Eisen, welches sich im Ester auf ca. 360 mg/kg anreichert. Diese Wirkung des "Mitreissens" von festen Teilchen erklärt auch die erhöhten Metallgehalte im extrahierten und im mittels vakuumthermischer Destillation erhaltenen KSS SFO 122. In beiden Fällen wird der Kühlschmierstoff zum überwiegenden Teil durch den Schleifschlamm hindurch nach unten abgetrennt: Beim Extrahieren durch das Ablassen in die Destillationskammer (Fe: 241 mg/kg) und bei der vakuumthermischen Destillation durch das gleichzeitige Zusammenpressen der Späne mit dem Stempel (Fe: 295 mg/kg) (vgl. Kap. 3.2.2). Dagegen verhindern die Trennmechanismen der Extraktion mit Kohlendioxid (Fe: 20,2 mg/kg) bzw. mit einfacher Destillation des KSS (Fe: 142 mg/kg) ein übermäßiges Mitführen von Feststoffen.

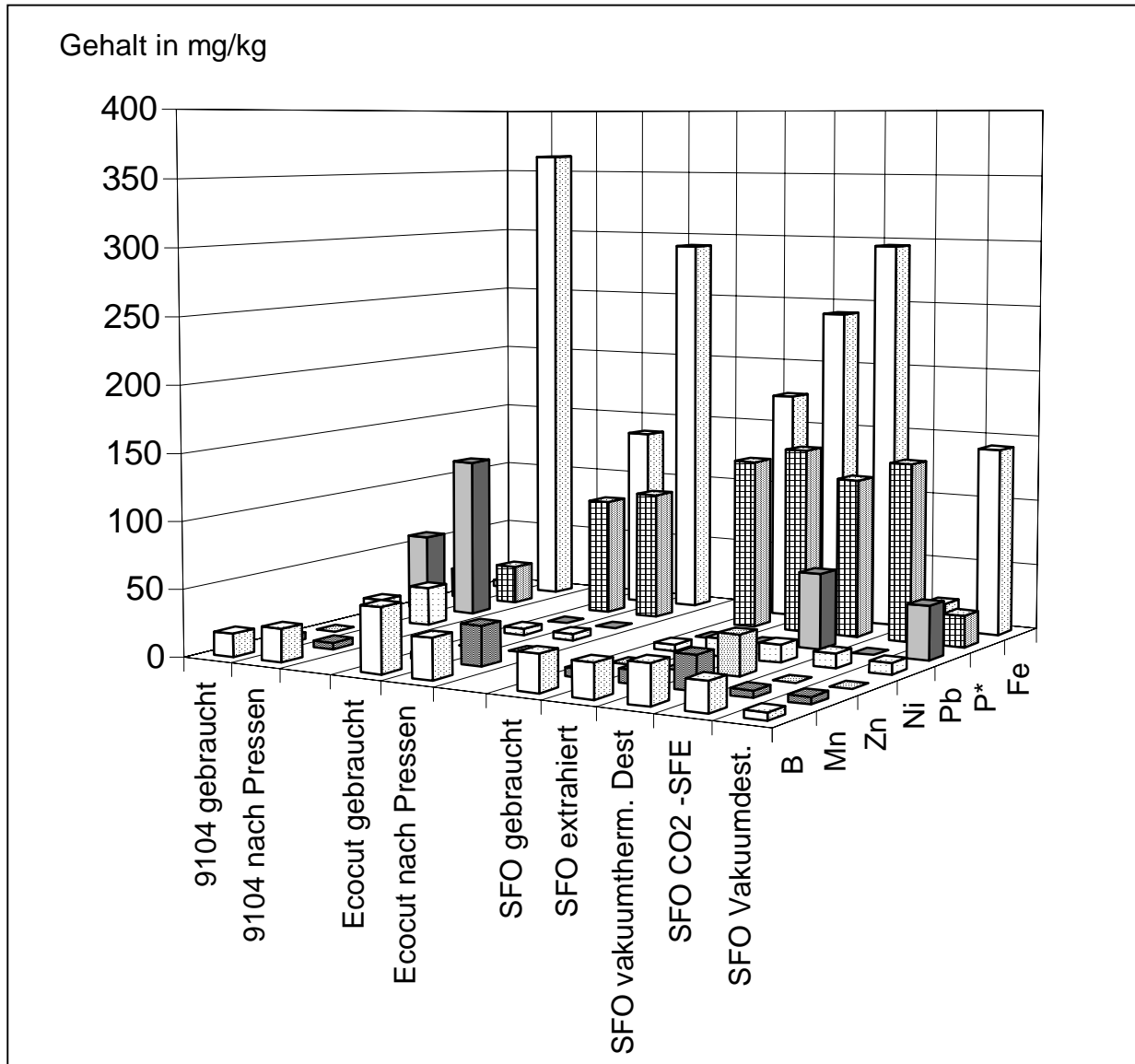


Abb. 5.19: Elementgehalte nach unterschiedlicher KSS-Rückgewinnung [mg/kg]

(* Der Phosphorgehalt ist zur besseren Übersichtlichkeit mit Wert/10 angegeben.)

Wie bereits in Kap. 5.3.3 angeführt, ist der tolerierbare Anteil fester Partikel beim KSS-Einsatz abhängig von der Anforderung, die an den Bearbeitungsprozeß gestellt wird. Mit einem Feststoffgehalt < 0,03 % liegen alle zurückgewonnen KSS unterhalb des Grenzwertes, der für den KSS Ecocut im Bereich der schleifenden Bearbeitung von Kugelnaben angesetzt wird.

Ebenfalls werden in der Grafik die für die Phosphorsäureester abreichernden Bedingungen der Destillation widerspiegelt. Der Verlust dieser Additivkomponente um ca. 86 % steht den relativ konstanten Konzentrationen nach Anwendung der anderen Verfahren gegenüber.

Für die vergleichenden Untersuchungen der mittels Lösungsmittlextraktion bzw. einer Reihe anderer Verfahren zurückgewonnenen Proben des KSS SFO 122 kann anhand der aufgeführten Ergebnisse somit festgehalten werden, daß das extraktive Verfahren mit dem Lösungsmittel Isohexan den Leistungen der anderen Varianten nicht nachsteht. Dabei gilt diese Beurteilung sowohl für die Effektivität der Schleif-schlammentölung als auch für die Qualität der wiedergewonnenen Schmierstoffe.

5.10 Tribologische Untersuchungen

Tribologische Prüfungen von Schmierstoffen werden für gewöhnlich nur während der Entwicklungs- und Freigabephase für ein Schmierstoffprodukt durchgeführt. Als regelmäßige Gebrauchtöl-Untersuchung sind diese Prüfungen meistens zu teuer, und oftmals reicht die zur Verfügung stehende Mustermenge nicht aus, um alle notwendigen chemisch-physikalischen Untersuchungen sowie zusätzliche tribologische Tests durchführen zu können [142]. Im Allgemeinen gibt zudem die chemisch-physikalische Analytik genügend Information darüber, in welchem Zustand und Leistungsstadium sich der Schmierstoff befindet.

Etwas anders verhält es sich in den Fällen, in denen gezielt das Verhalten gealterter Schmierstoffe untersucht wird, um eine Aussage über die zu erwartende Lebensdauer des Gesamtsystems, also Maschine und Schmierstoff, treffen zu können. Ein Beispiel sind insbesondere Motoren- und Getriebeöle, z.B. für Kraftfahrzeuge.

Für die mittels Lösungsmittlextraktion zurückgewonnenen KSS kann nicht von vornherein ausgeschlossen werden, daß eventuelle Veränderungen im Kühlschmierstoff durch die gewählte Analytik bzw. die ermittelten Stoffeigenschaften unerkannt bleiben, sich diese aber ggf. durch eine Beeinflussung des Schleifprozesses feststellen lassen können.

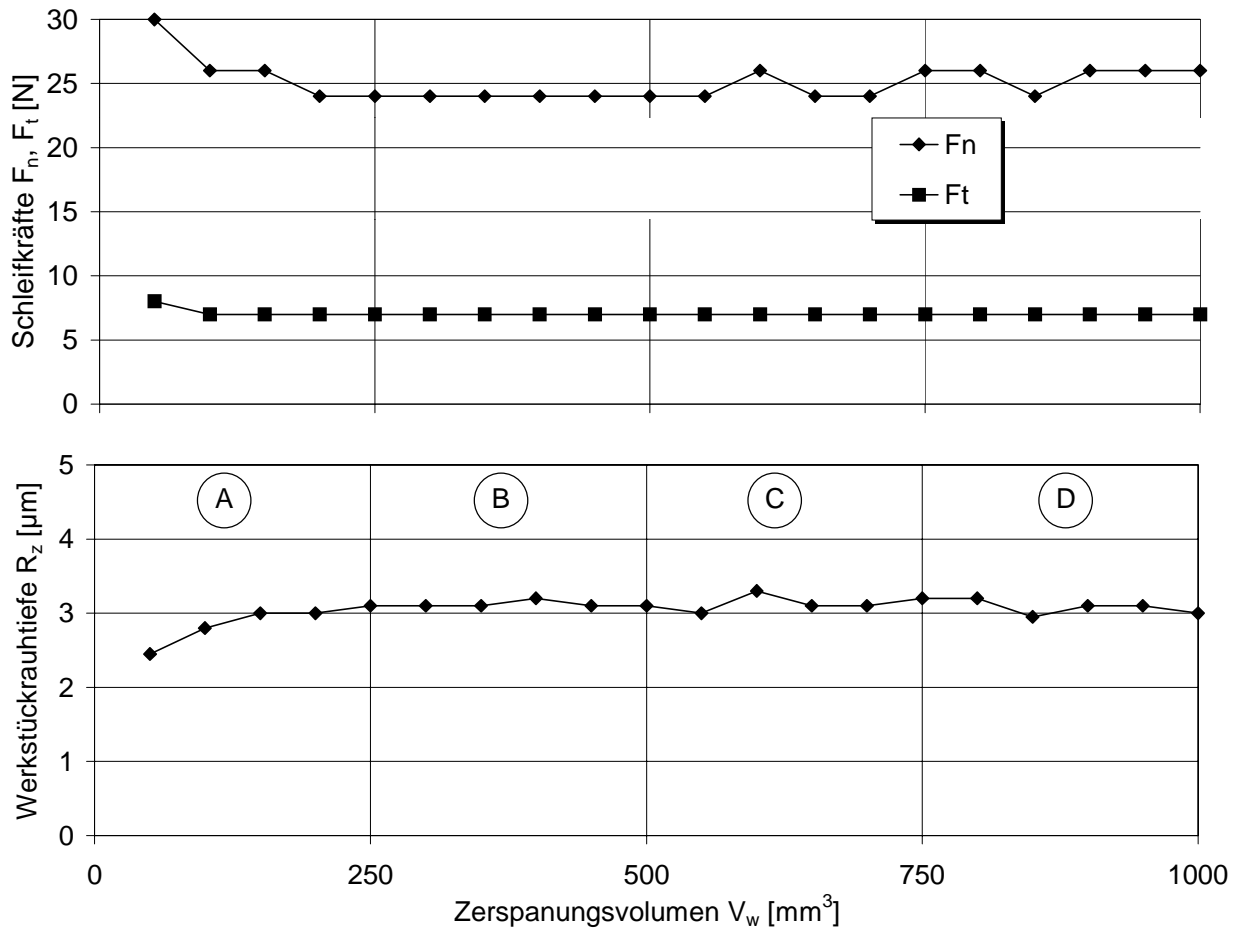
Um die Gleichwertigkeit der extrahierten Kühlschmierstoffe gegenüber gebrauchten Schmierölen zu untermauern, und schließlich auch anhand ihrer tribologischen Leistungsfähigkeit zu demonstrieren, wurden in Ergänzung zu den chemisch-analytischen Untersuchungen von Seiten des IWF Schleifversuche mit einem ausgewählten Kühlschmierstoff (Ecocut HSG 915 LE) durchgeführt. Mittels dieser Versuche wurden die Schleifkräfte und Werkstückkrautiefen des extrahierten und des direkt aus der Maschine entnommenen Schmierstoffs ermittelt.

Die Bestimmung der normalen bzw. tangentialen Schleifkräfte (F_n , F_t) erfolgte über eine piezoelektrische Meßeinrichtung. Das Meßprinzip basiert auf der Eigenschaft einiger Stoffe, z.B. Quarzkristalle (SiO_2), daß bei Deformation, z.B. durch Einwirken von Druck oder Zug, elektrische Ladungen an den Kristalloberflächen auftreten. Dadurch resultiert ein Stromfluß, der der auftretenden Kraft proportional ist [138, 142].

Die Ermittlung der Werkstückrauhtiefe (R_z) ist vergleichbar mit dem Prinzip des Schallplattenspielers. Mittels einer Tastnadel wird die Werkstückoberfläche abgetastet und über Auswerteeinheiten die gemittelte Werkstückrauhtiefe bestimmt.

In Abbildung 5.20 sind die Ergebnisse der Schleifversuche graphisch dargestellt und die zugrundeliegenden Schleifparameter angegeben. Der Bereich A kennzeichnet die Einschleifphase und spiegelt die Veränderungen wider, die zu Beginn des Schleifversuches bis zur Stabilisierung des Prüfsystems auftreten. Es erfolgt hierbei zunächst eine Anpassung der Topographie der Schleifscheibe an die Schleifbedingungen bis hin zum Übergang in einen quasistationären Zustand. Erst die Aufnahme der Prozeßkenngrößen im Bereich B ist repräsentativ für das Verhalten des Kühlschmierstoffs im gebrauchten Zustand. Im Bereich C wurde dieser durch den extrahierten KSS Ecocut ersetzt. Eine Änderung der Prozeßgrößen nach diesem KSS-Wechsel wäre ein deutlicher Hinweis darauf, daß sich der untersuchte KSS abweichend auf den Schleifprozeß auswirkt. Im Bereich D sind die Ergebnisse eines nochmaligen Referenzversuches mit dem gebrauchtem KSS Ecocut abgebildet. Diese Wiederholung dient zur Absicherung, daß zum einen durch den Einsatz des extrahierten KSS keine schmierstoffbedingte Veränderung des Schleifscheibengefüges aufgetreten ist, und sich andererseits das System während der Testphase des extrahierten KSS nicht in einem anderen Zustand befand als im Referenzversuch.

Anhand der Bereiche B und C ist sofort erkennbar, daß sich das tribologische Verhalten des extrahierten Kühlschmierstoffs Ecocut (Bereich C) nicht von dem Leistungsbild, welches er im Gebrauchtzustand liefert (Bereich B), unterscheidet. Das Prüfergebnis deutet auf keine Beeinträchtigung des Schleifprozesses hin und ist vor allem ein Hinweis darauf, daß die schmierwirksamen Additive wirksam sind. Damit werden die Resultate der chemisch-analytischen Untersuchungen bestätigt, die keine Abreicherung der Vertreter dieser Wirkstoffklassen und auch keine sonstigen qualitativen Beeinträchtigungen der Schmierstoffe im Zuge der Lösungsmittlextraktion erkennen ließen.



- (A) Einschleifphase mit Kühlschmierstoff aus der Maschine
- (B) Referenzversuch mit Kühlschmierstoff aus der Maschine
- (C) Vergleichsversuch mit extrahiertem Kühlschmierstoff
- (D) Wiederholung Referenzversuch

Schleifprozeß	: Innenrundscheifen
Schleifscheibenspezifikation	: CBN, keramisch gebunden, B126M8VD49
Schleifscheibendurchmesser	: $d_s = 40 \text{ mm}$
Schnittgeschwindigkeit	: $v_c = 60 \text{ m/s}$
Werkstückspezifikation	: 100 Cr6, 62 HRC
Werkstückdurchmesser	: $d_w = 110 \text{ mm}$
Schleifbreite	: $a_p = 10 \text{ mm}$
bez. Zeitspanungsvolumen	: $Q'_w = 2 \text{ mm}^3/\text{mm} \cdot \text{s}$
Kühlschmierstoff	: Ecocut HSG 915 LE

Abb. 5.20: Parameter und Ergebnisse der Schleifversuche mit gebrauchtem und extrahiertem KSS Ecocut

5.11 Etablierung in der Praxis

Basierend auf den Ergebnissen der Laboruntersuchungen, der konstruktiven Verbesserung der Pilotanlage sowie der Optimierung der Betriebsparameter der Lösungsmittelextraktion wurde eine zweite Schleifschlammextraktionsanlage angefertigt und im Volkswagenwerk in Wolfsburg errichtet.

Für den routinemäßigen Einsatz im Automobilwerk wurde der Anlagenbetrieb im Hinblick auf sicherheitstechnische Aspekte weiter optimiert.

So wurde in gleicher Weise wie die Destillationskammer auch die Extraktionskammer mit einer Stickstoffleitung ausgestattet, so daß bei Bedarf, z.B. Verkürzen des Trocknungsvorgangs, die Kammer vor Entnahme der entölten Späne inertisiert werden kann. Weiterhin werden in dieser Anlage austretende Dämpfe zweistufig gereinigt [143]. Insbesondere bei bestimmten Betriebszuständen (z.B. Stickstoffspülung, Vakuumbetrieb) werden große Mengen Luft bzw. Stickstoff in den Lösungsmitteltank der Anlage geleitet. Um Über- oder Unterdruck zu vermeiden, muß dieser Tank be- und entlüftet werden können. Dabei können aufgrund des hohen Volumenstroms Lösungsmitteldämpfe mitgezogen werden, die sich möglicherweise in der Umgebungsluft anreichern. Um dies zu vermeiden, wird der Großteil des Isohexans zunächst an einem an das Kühlsystem der Destillationskammer angeschlossenen Rückflußkühler auskondensiert und in den Tank zurückgeführt. Die Abluft mit verbleibenden Restlösungsmittelmengen wird anschließend durch einen Behälter geleitet, in dem sich das gleiche Öl befindet, das auch im Schleifschlamm enthalten ist. Beim Passieren des Öls wird das Restlösungsmittel zurückgehalten. Das lösungsmittelangereicherte Öl kann ausgetauscht und in der Destillationskammer destillativ vom Lösungsmittel getrennt werden, so daß beide Stoffe in den Bearbeitungskreislauf zurückgeschleust werden können. Auf diese Weise wird gewährleistet, daß beim Betrieb der Anlage keine unzulässig hohe Raumluftkonzentration an Lösungsmittel erreicht wird.

Die Extraktionsanlage wird vollautomatisiert im Bereich der Kugelnabenproduktion des Automobilwerkes eingesetzt. Durch die Lösungsmittelextraktion der Schleifschlämme und aufgrund der in dieser Arbeit nachgewiesenen vollwertigen Qualität der zurückgewonnenen KSS ergibt sich folgende Kostenersparnis [143]:

Bei 250 Arbeitstagen im Jahr und 3-Schicht-Betrieb können bei einer Entölungsdauer von 10 Stunden pro Charge 600 Chargen Schleifschlamm zu je 45 kg entölt werden.

Insgesamt werden also 27.000 kg Schleifschlamm entölt, aus denen bei 70 %igem Ölgehalt 18.900 kg KSS zurückerhalten werden. Bei einem Kühlschmierstoffpreis von 2,50 DM/kg können jährlich somit *47.250 DM* für den Wegfall der KSS-Neubeschaffung und, wenn man Sonderabfallkosten von ca. 1.000 DM veranschlagt, *27.000 DM* für die Vermeidung der Entsorgungskosten für ölhaltigen Sonderabfall eingespart werden.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurde die Weiterentwicklung einer Anlage unterstützt, mit der es möglich ist, Kühlschmierstoffe aus Schleifschlämmen durch ein Lösungsmittel herauszulösen. Mit der analytischen Überwachung der Kühlschmierstoffe sollte überprüft werden, ob die Lösungsmittlextraktion einen Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der Schmierstoffe hat und eine Rückführung in den Produktionskreislauf ohne Einschränkung erfolgen kann. Untersucht wurden ausschließlich nichtwasser-mischbare Kühlschmierstoffe, die am IWF aus Schleifschlämmen extrahiert wurden.

Zunächst wurden im Labor die Rahmenbedingungen der Extraktion ermittelt. Dazu wurde die Entölungsleistung ausgewählter Lösungsmittel und Extraktionssysteme getestet. Es zeigte sich, daß sämtliche Variationen mindestens 4-5 Extraktionszyklen zum Erreichen eines Restölanteils von $< 1\%$ im Schleifschlamm benötigen. Als besonders vorteilhaft für den Extraktionsprozeß zeichnete sich Isohexan aus. Damit wurde ein Ersatz für das vormals eingesetzte Lösungsmittel Gasolin 40/80 gefunden, welches einen hohen Anteil des als neurotoxisch eingestuften n-Hexans enthält.

Zur Optimierung der Schleifschlammentölung wurde der Einfluß von Ultraschall, Rotation des Extraktionsgutes sowie Rückflußkochen des Lösungsmittels gegenüber bloßem Einwirken des Lösungsmittels bei Raumtemperatur untersucht. Es stellte sich heraus, daß durch eine Bewegung des Schleifschlammes bzw. Erhitzen des Lösungsmittels höhere Ölausbeuten pro Zyklus erreicht werden, die Ultraschallunterstützung aber keine nennenswerte Verbesserung bringt. Da die Rotation im halbbtechnischen Maßstab zum Verklumpen der Späne verbunden mit schlechteren Entölungsleistungen führte, wurde die Extraktion unter Rückflußkochen des Isohexans und Einsatz eines stationären Extraktionskorbes an der Anlage umgesetzt.

Die Bestimmung von Viskosität und Flammpunkt der extrahierten Kühlschmierstoffe zeigte, daß die Lösungsmitteldestillation nicht vollständig verläuft und Lösungsmittelreste zu einer drastischen Verschlechterung der Stoffdaten führt. Durch N_2 -Strippen des Schmierstoffs in der Destillationskammer konnten diese Reste jedoch entfernt werden, so daß Flammpunkt und Viskosität in den extrahierten KSS den ursprünglichen Werten entsprechen.

Mittels IR-spektrometrischer und gaschromatographischer Untersuchung der Kühlschmierstoffe wurde festgestellt, daß in den extrahierten Recyclaten die Konzentrationen der Additive gegenüber denen der gebrauchten Produkte gering schwanken. Insbesondere bei den untersuchten natürlichen und synthetischen Fettsäureestern waren minimale Konzentrationsveränderungen, meist Zunahmen, zu verzeichnen.

Eine Konzentrationszunahme der Ester ließ sich in erster Linie auf eine Verschleppung innerhalb der Anlage bzw. auf ein mögliches Bildungspotential durch Anwesenheit von Reaktionspartnern im Kühlschmierstoff zurückführen. Konzentrationsverluste traten z.T. bei den Additiven BHT und Methylbenzotriazol auf. Diese Abreicherungen lagen allerdings nicht generell vor und waren meist bereits vor der Entölung durch den Produktionseinsatz des Kühlschmierstoffs zu registrieren. Laborversuche ergaben, daß polare Additive nicht durch Adsorption an den Metallspänen haften bleiben, sondern vollständig durch das Lösungsmittel gelöst werden. Adsorptivbedingte Minderbefunde der Inhaltsstoffen sind durch das Verfahren somit weitgehend auszuschließen.

Des weiteren wurde an einem Kühlschmierstoff untersucht, ob eine mehrfache Extraktion die Kühlschmierstoffqualität verändert. Dabei zeigte sich, daß das wiederholte Einwirken der Extraktionsbedingungen keinen signifikanten Einfluß auf die Additiv- und Elementgehalte im Kühlschmierstoff hatte und trotz mehrmaliger Extraktion die qualitativen Eigenschaften der Kühlschmierstoffe erhalten bleiben. Im Hinblick auf eine lange Lebensdauer der Schmierstoffe bei ständigem Einsatz im Bearbeitungsprozeß ist damit ein wesentliches Kriterium für die Realisierung des Schmierstoffkreislaufs erfüllt.

Anhand der Lagerung ölhaltiger Metallspäne vor ihrer Entölung zeigte sich, daß über einen Zeitraum von 2,5 Monaten die Konzentrationen der Additive um den ursprünglichen Wert schwanken. Allerdings wurden während der Lagerzeit Metalle aus den Legierungen angereichert. Die Verbreiterung typischer Banden im IR-Spektrum deutete an, daß mit zunehmender Lagerdauer Alterungsprodukte gebildet werden. Diese qualitativen Veränderungen sind ausschließlich auf die Lagerung zurückzuführen, und es wurde nachgewiesen, daß die anschließende Lösungsmittlextraktion der Späne keinen Einfluß auf die Zusammensetzung des extrahierten Kühlschmierstoffs ausübt.

Aufgrund des angestrebten Ersatzes mineralölbasierter Kühlschmierstoffe durch ökotoxikologisch unbedenklichere Produkte wurden Esterschmierstoffe in Schleifversuchen mit verschiedenen Schleifscheibenmaterialien am IWF eingesetzt und anschließend von den Spänen extrahiert. Die Untersuchungsergebnisse zeigten, daß sowohl die Hauptkomponenten als auch das Antioxidant BHT vollständig aus dem Schleifschlamm herausgelöst werden. Die stoffliche Qualität der Ester verändert sich somit durch den Entölungsprozeß nicht. Auch die Verwendung einer keramischen und kunstharzgebundenen Schleifscheibe ergab keine nachweisbaren Unterschiede bezüglich der Extrahierbarkeit oder der chemischen Zusammensetzung der wiedergewonnenen Esterschmierstoffe. Lediglich im gebrauchten Ester wurden durch den Einsatz der keramischen Scheibe geringe Mengen Bor und Aluminium angereichert.

Daß die Lösungsmittlextraktion dem Vergleich mit anderen Entölungsverfahren standhält, zeigten die Analysenergebnisse eines exemplarisch mit verschiedenen Verfahren zurückgewonnenen Kühlschmierstoffs. Der KSS SFO 122 wurde von Projektpartnern mittels vakuumthermischer Destillation, Destillation und superkritischer CO₂-Extraktion aus Schleifschlamm zurückgewonnen.

Insbesondere die Destillationen führten zu deutlichen stofflichen Veränderungen. So wurden einerseits phosphorhaltige Additivverbindungen erheblich abgereichert, und andererseits zahlreiche produktfremde Verbindungen angereichert. Dabei führt die Entstehung volatiler Inhaltsstoffe zur Geruchsbeeinträchtigung der Recyclate.

Zusammenfassend kann aus chemisch-analytischer Sicht die Lösungsmittlextraktion mit der optimierten Anlage als ein sehr gutes Verfahren zur Schleifschlamm-entölung betrachtet werden. Der wiedergewonnene Kühlschmierstoff ist in seiner chemischen Zusammensetzung und, wie entsprechende Tests ergaben, auch in seinem tribologischen Verhalten unverändert. Er ist damit qualitativ vollwertig und kann ohne Einschränkung in den Betriebskreislauf zurückgeführt werden.

Das Verfahren der Lösungsmittlextraktion wird im Volkswagenwerk Wolfsburg in der Serienfertigung inzwischen vollautomatisiert eingesetzt.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Langemeyer, A., Bock, R.: Rückführung von Kühlschmierstoffen aus Schleifschlämmen, in: Tönshoff, H.-K., Westkämper, E. (Hrsg.): Jahrbuch Schleifen, Honen, Läppen und Polieren, 58. Ausgabe, Vulkan-Verlag, Essen, 1997, 173ff
- [2] Weidel, D.: Entsorgung von verbrauchten Kühlschmierstoffen, UTA, Heft 2, 1996, 108-116
- [3] Niedersächsisches Umweltministerium (Hrsg.): Abschlußbericht des Arbeitskreises 14 „Ölbehaftete Späne und Metallschlämme“, April 1995
- [4] Anonymus: Kreislaufwirtschaftsgesetz und Auswirkungen, Umweltmagazin, Oktober 1996, 52-53
- [5] Ahrend, H.-W., Wagenhaus, G.: Verlängerung der Standzeit von Kühlschmiermitteln in geschlossenen Systemen, Maschinenmarkt, 105, Nr. 9, 1999, 22-26
- [6] Tagungsband zum NGS-Workshop (Niedersächsische Gesellschaft zur Endablagerung von Sonderabfall): Umweltverträgliche Schmierstoffe im Maschinenbau, 24.04.97 in Hannover
- [7] Kalberlah, F.: Kühlschmierstoffe auf Rapsöl- oder Mineralölbasis?, Wissenschaft und Technik, April 1992, 74-76
- [8] Anonymus: Langsam, aber sicher, Maschinenmarkt, 97 (35), 1991, 16-17
- [9] Christiansen, B.: Maßnahmen der Bundesregierung zur Förderung des Einsatzes biologisch schnell abbaubarer Schmierstoffe und Hydraulikflüssigkeiten, in: [1]
- [10] Hänßle, P.: Umweltverträgliche Schmierstoffe, Tribologie + Schmierungstechnik, 40. Jg., 2/1993, 90-95
- [11] NGS-VV-Information 17: Umweltverträgliche Schmierstoffe, 12/1996
- [12] Bock, R.: Umwelt- und arbeitsverträgliche Kühlschmierstoffe für die spanende Bearbeitung von Metallen mit geometrisch unbestimmter Scheide, Schriftenreihe des IWF der TU Braunschweig, Vulkan-Verlag Essen, 1996

- [13] Mang, T.: Umweltschonende und arbeitsplatzfreundliche Schmierstoffe, Tribologie + Schmierungstechnik, 38. Jg., 4/1991, 231-236
- [14] Busch, C., Backé, W.: Biologisch schnell abbaubare Hydraulikflüssigkeiten, Tribologie + Schmierungstechnik, 41. Jg., 1/1994, 17-23
- [15] Eggersdorfer, M., Laupichler, L.: Nachwachsende Rohstoffe - Perspektiven für die Chemie, Nachr. Chem. Tech. Lab. 42 (1994), 996-1002
- [16] Meyer, K., Kloß, H.: Reibung und Verschleiß geschmierter Reibsysteme, expert Verlag, Ehningen, 1993
- [17] Kaleli, H., Eyre, T., Ghasripoor, F.: Effect of lubricant additives on the transition pressure from mild to severe wear for grey cast iron sliding pairs, Wear (208), 1997, 1-10
- [18] Bartz, W.J. et al: Additive für Schmierstoffe, Kontakt & Studium, Band 433, expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994
- [19] Lazzarotto, L., Dubar, L., Dubois, A., Ravassard, P., Bricout, J.P., Oudin, J.: A selection methodology for lubricating oils in cold metal forming processes, Wear (215), 1998, 1-9
- [20] Jain, V.K., Shukla, D.S.: The role of fatty materials and water soluble inorganic solids in synthetic metal working fluid, Wear (208), 1997, 11-16
- [21] Bartz, W.J.: Viskosität und Fließverhalten: Glossary, Handbuch der Tribologie und Schmierungstechnik (7), expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994
- [22] Gooss, W.: IR-spektrometrische Strukturgruppenanalyse, Teil I und II, in: Tribologie + Schmierungstechnik, 1992, Nr. 5 und 6, 258-260/ 347-352
- [23] Kozanowski, G., Sobańska, K.: Anwendung spektroskopischer Methoden zur Untersuchung der Alterungsprozesse von Motorenölen, Schmierungstechnik, 16, 9/1988, 278-282
- [24] Kägler, S.H.: Neue Mineralölanalyse, Band 1, Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1987
- [25] Eckardt, H., Keil, G., Rentrop, K.-H.: Bestimmung von Stoffgruppen in Schmierölen mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie, Chem. Techn., 14. Jg., 5/6, 1962

- [26] Famulok, T.: Entwicklung analytischer Meßverfahren für die Bestimmung von Kühlschmierstoff-Einzelkomponenten und -Summenparametern am Arbeitsplatz, Doktorarbeit, TU München, 1995
- [27] Jäger, G.: Schmierstoffe und ihre Prüfung im Labor, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984
- [28] Ritterbusch, J.: Untersuchungen zur Analytik von Kühlschmierstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen und ihres Verhaltens bei der Metallzerspanung, Doktorarbeit, TU Braunschweig, 1996
- [29] Hödl, P.: Analyse von Kühlschmierstoffen in der aluminiumverarbeitenden Industrie, in: Erdöl Erdgas Kohle, Nr. 5, 1994, 224-226
- [30] Yasuhara, A., Yamanaka, Y., Ogawa, T.: Volatile Compounds in Machine Cutting-fluid Emulsion, Agric. Biol. Chem., 50 (7), 1986, 1765-1770
- [31] De Andrade Bruening, I.M.R.: Gas Chromatographic Determination of Residual Solvents in Lubricating Oils and Waxes, Anal. Chem. (55), 1983, 2007-2009
- [32] Theis, H.G.: Reduzierung der Schwermetallproblematik in der Kühlschmierstoffanwendung, Tribologie + Schmierungstechnik, 41. Jg., 3/1994, 142-146
- [33] Streit, B.: Lexikon Ökotoxikologie, VCH Verlag Weinheim, 1992
- [34] Diaz-Barrientos, E., Bejarano, M., Madrid, L.: Use of C-18 reverse-phase cartridges for estimation of metal complexation by residue from olive oil industry, Fresenius J. Anal. Chem. (357), 1997, 1164-1167
- [35] Heisel, U., Lutz, M.: Arbeitskreis Kühlschmierstoffe und -emulsionen gegründet, dima 4, 1992, 76-79
- [36] Neumann, W.: Anforderungen und Überwachung von Kühlschmierstoffen, in: [73], 42-70
- [37] Diekhof, W.: Kühlschmierstoffe für die Metallbearbeitung, Werkstattstechnik 78, 1988, 515-518
- [38] VDI-Richtlinie 3397/1: Kühlschmierstoffe für spanende Fertigungsverfahren, Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, Beuth Verlag GmbH, 1995

- [39] DGMK-Forschungsbericht 464: Kühlschmierstoffe zur Verbesserung der Prozeß- und Produktqualität bei der Zerspanung von Aluminiumlegierungen, Deutsche wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., 1994, 22ff
- [40] Thamke, D.: Ermittlung der Kosten für einen Wirtschaftlichkeitsvergleich unterschiedlicher Kühlschmierstoffkonzepte, Tagungsband zum NGS Workshop „Kühlschmierstoffe“, 23. April 1998
- [41] Bosse, K.: Neue geplante Regelungen und Richtlinien zur Vermeidung und Verwertung von Kühlschmierstoffen, in: UTA, Heft 5, 1996, 376-380
- [42] Hübner, J.: Aufbau moderner Kühlschmierstoffe, Tribologie + Schmierungstechnik, 41. Jg., 2/1994, 97-104
- [43] Müller, J.: Arbeits-, umwelt- und betriebsfreundliche wassermischbare Kühlschmierstoffe, Tribologie + Schmierungstechnik, 35. Jg, 3/1988, 128-132
- [44] Tagungsband zum NGS-Workshop „Wassergemischte Kühlschmierstoffe: Pflege und innerbetriebliche Spaltung“, 24. April 1995, 1. Beitrag: Kühlschmierstoffe – Vergleich der Jahre 1992 bis 1994
- [45] Klocke, F., Lung, D., Eisenblätter, G., Gerschwiler, K.: Technologische Grundlagen der Trockenbearbeitung, in: [46]
- [46] Oprey, L.: Trockenbearbeitung, Kontakt & Studium, Band 548, expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1998
- [47] NGS-VV-Information 16: Abfallarme Produktionsverfahren II – Trockenbearbeitung, 11/1995
- [48] Pfeiffer, F.: Harter Job – Trockenbearbeitung und HSC mit zeitgemäßen Zerspanungswerkzeugen, Maschinenmarkt (104), 11/1998, 45-49
- [49] Anonymus: Minimalmengenschmierung senkt Kosten beim Spanen, Maschinenmarkt (105), 7/1999, 40-43
- [50] NGS-Empfehlung 19: Die Minimalmengenschmierung, April 1998
- [51] Freiler, C: Anwendungen biologisch abbaubarer Kühlschmierstoffe, in: [6]

- [52] DIN 51 385: Schmierstoffe: Kühlschmierstoffe – Begriffe, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, 1991
- [53] Hubmann, A.: Grundöle – deren Abstimmung mit Additiven und Bedeutung für die Anwendungseigenschaften der Schmierstoffe, in: [18], 341ff
- [54] Hauthal, H.G.: Nachwachsende Rohstoffe - Perspektiven für die Chemie, Nachr. Chem. Tech. Lab. 44, 1996, 32-35
- [55] Schmoltzi, M.: Rapsöl als Schmierstoff, Tribologie + Schmierungstechnik, 37, Jg., 4/1990, 193-197
- [56] Möller, U.J.: Entsorgungsmöglichkeiten für biologisch abbaubare Schmierstoffe, Tribologie + Schmierungstechnik, 37. Jg., 4/1990, 188-192
- [57] Hlawitschka, E.: Vorzugsweise Rapsöl, Industrie-Anzeiger 28, 1992, 54-55
- [58] Wildersohn, M.: Esteröle – Struktur und chemisch-physikalische Eigenschaften, Tribologie + Schmierungstechnik, 32. Jg. 2/1985, 70-75
- [59] Bartz, J.: Synthetische Flüssigkeiten als Schmierölgrundöle, Tribologie + Schmierungstechnik, 40. Jg, 4/1993, 248-254
- [60] Ihrig, H.: Umweltverträgliche Schmierstoffe in den 90er Jahren, Tribologie + Schmierungstechnik, 39. Jg., 3/1992, 121-125
- [61] Richard, H.: Aufbau und Zusammensetzung biologisch schnell abbaubarer Hydrauliköle und Kühlschmierstoffe, in: [6]
- [62] Mühl, C.: Chemisch-analytische Untersuchungen zur technischen Aufbereitung und zum biologischen Abbau umweltverträglicher Kühlschmierstoffe, Doktorarbeit, TU Braunschweig, 1996
- [63] BIA-Report: Kühlschmierstoffe, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (Hrsg.), 7/1996
- [64a] Deutsche Forschungsgemeinschaft, MAK- und BAT-Werte Liste 1999 (jährlich neu), Kühlschmierstoffe – Liste von Komponenten, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1984

- [64b] Deutsche Forschungsgemeinschaft: Mitteilung 30 der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994
- [65] Czichos, H., Habig, K.-H.: Tribologie Handbuch – Reibung und Verschleiss, Vieweg Verlag, Wiesbaden, 1992, 199ff
- [66] Christakudis, D.: Friction Modifier und ihre Prüfung, in: [18], 134ff
- [67] Hamblin, P.C., Kristen, U.: Aschefreie Extreme-Pressure- und Verschleißschutz-Additive, in: [18], 88ff
- [68] von Eberan-Eberhorst, C.G.A., Hexter, R., Clark, A., O'Connor, B., Walsh, R.: Aschegebende Extreme-Pressure- und Verschleiß-Schutz-Additive, in: [18], 53-84
- [69] Gegner, E.: Oxidations- und Korrosionsinhibitoren, in: [18], 26-51
- [70] Schödel, U.: Chemie und anwendungstechnische Eigenschaften von V.I.-Verbesserern, in: [18], 197ff
- [71] Lechtenberg-Auffarth, E., Dicke, W.: Einsatz von Kühlschmierstoffen, GIT-Spezial, 5/1997, 373-374
- [72] Lange, M.: Hautschutzmaßnahmen beim Umgang mit Kühlschmierstoffen, Tribologie + Schmierungstechnik, 41. Jg., 1/1994, 30-33
- [73] Mang, T.: Wassergemischte Kühlschmierstoffe für die Zerspanung, Band 61, Kontakt & Studium, expert-Verlag, Grafenau, 1980, 110-131
- [74] BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung): Forschungsbericht 170: Untersuchungen der mikrobiologischen Schädigung wassergemischter Kühlschmierstoffe mit dem Ziel der Verbesserung der Arbeitshygiene, der Minderung der Geruchsbelastung und der Menge zu entsorgender Emulsionen, Wirtschaftsverlag NW, Berlin, 1990
- [75] Sonnenschein, G., Pfeiffer, W.: Kühlschmierstoffe – Schutzmaßnahmen, Staub – Reinhaltung der Luft (49), 1989, 413-417
- [76] Stalder, K.: Aerosole aus Kühlschmiermitteln als arbeitshygienisches Problem, Staub - Reinhaltung der Luft (46), 1986, 362

- [77] Turhan, U., Wollburg, C., Angerer, J., Szadkowski, D.: Der Nickelgehalt menschlicher Lungen und seine Bedeutung für die Beurteilung berufsbedingter Bronchialkarzinome, *Arbeitsmed. Sozialmed. Präventivmed.* (20), 1985, 277-281
- [78] Gores, S.: Sichere Einhaltung von MAK- und TA-Luft-Grenzwerten in schadstoffbelasteten Industriehallen, *Wasser, Luft und Boden*, 6/1999, 44-47
- [79] Engels, L.-H., Pfeiffer, W.: Sicherer Umgang mit Kühlschmierstoffen, *Staub - Reinhaltung der Luft* (54), 1994, 397-401
- [80] Järvholm, B.: Wassergemischte Kühlschmierstoffe – Gefährdungspotential von N-Nitrosodiethanolamin, 39. Jg., 4/1992, 227-228
- [81] Lingmann, H.: Amine in Kühlschmierstoffen für die Metallbearbeitung, *Tribologie + Schmierungstechnik*, 40. Jg., 6/1993, 376-377
- [82] Maurer, W., Nünnerich, P., Hohaus, E., York, H., Schleser, B., Breuer, D.: Entwicklung und Anwendung eines Bestimmungsverfahrens für Mono-, Di- und Triethanolamin in Kühlschmierstoffen in Ausführung der TRGS 611, *Staub – Reinhaltung der Luft* (54), 1994, 239-245
- [83] BIA-Report: Gefahrstoffliste 1998 – Gefahrstoffe am Arbeitsplatz, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (Hrsg.), 1/1998
- [84] TRGS 611: Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können, *Bundesarbeitsblatt* 4, Nr. 51, 1993
- [85] Rothwell, B.J., Zimmermann, D.: Chlorfreie Kühlschmierstoffe senken Entsorgungskosten, *Industrie-Anzeiger* 5, 1986, 29-31
- [86] Diehl, K.-H., Siegert, W.: Kühlschmierstoff-Konservierungsmittel, *Tribologie + Schmierungstechnik*, 31. Jg., 4/1984, 220-225
- [87] BIA-Report: Grenzwerteliste 1996, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (Hrsg.), 11/1996
- [88] Mang, T.: Die Schmierung in der Metallbearbeitung, Vogel-Buchverlag, Würzburg, 1983

- [89] Victor, H., Müller, M., Opferkuch, R. (1982): Zerspantechnik – Teil I, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/NY, 1982
- [90] NGS-VV-Information 7: Ölhaltige Schleifschlämme, 9/1997
- [91] Szramka, W.: Entsorgung vegetabiler Öle, in: [6]
- [92] Fröhlich, D.: Durch CO₂-Extraktion wird Schleifschlamm zur Goldgrube, Industrieanzeiger (16), 1999, 42-43
- [93] Dahmen, N., Schmieder, H., Schön, J., Wilde, H.: Solubility of Technical Oils in Supercritical CO₂, High Pressure Chemical Engineering, Elsevier Science 1996, 515-518
- [94] Dahmen, N., Schön, J., Schwab, P., Wilde, H., Schmieder, H.: Extraktive Abtrennung von Ölen aus Schleif- und Metallbearbeitungsrückständen mit überkritischen Fluiden, KfK-Nachrichten 2, 1994, 128-132
- [95] Dahmen, N., Schön, J., Schmieder, H., Ebert, K.: Supercritical Fluid Extraction of Grinding and Metal Cutting Waste Contaminated with Oils, presented at: 211. ACS National Meeting, New Orleans, USA, 24-28.3.1996
- [96] Bock, R.: Umwelt- und arbeitsverträgliche Kühlschmierstoffe für die spanende Bearbeitung von Metallen mit geometrisch unbestimmter Scheide, Schriftenreihe des IWF der TU Braunschweig, Vulkan-Verlag Essen, 1996
- [97] Heinz, H.: Technische Stoffe, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1971, 18ff
- [98] Brockmann, R., Demmering, G., Kreutzer, U. Lindemann, M., Plachenka, J., Steinberger, U.: Fatty Acids, in: Gerhartz, W. (Hrsg.), Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A 10, VCH Verlag Weinheim, 5. Aufl., 1987, 245ff
- [99] Beyer, H., Walter, W.: Lehrbuch der organischen Chemie, 21. Erw. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart, 1988, 244ff
- [100] Wissebach, H.: Pflanzen- und Tierfette, in: Handbuch der Lebensmittelchemie (4), 110-113
- [101] Thomas, A.: Fette und Öle, in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 11, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1976, 514-516

- [102] Schmidt, H.-G.: Komplexeester aus pflanzlichen Ölen, Tribologie + Schmierungstechnik, 41. Jg., 1/1994, 14-17
- [103] National Cancer Institut (NCI): Bioassay of 1H-benzotriazole for possible carcinogenicity, NTIS PB-285 202, Bethesda, Md 20014, USA, 1987
- [104] Sicherheitsdatenblätter: Spezialbenzin 40/80, Fa. Biesterfeld, und Isohexan, Shell Chemicals Europe, 1996
- [105] DIN 51 366: Messung der kinematischen Viskosität mit dem Canon-Fenske-Viskosimeter für undurchsichtige Flüssigkeiten, DIN-Taschenbuch 203: Schmierstoffe – Prüfung, Beuth Verlag, Berlin/Köln, 1989, S. 39-42
- [106] DIN 51 758: Bestimmung des Flammpunktes im geschlossenen Tiegel nach Pensky-Martens, DIN-Taschenbuch 203: Schmierstoffe – Prüfung, Beuth Verlag, Berlin/Köln, 1989, S. 185-189
- [107] DIN 51 559 (Teil 1): Bestimmung der Verseifungszahl, DIN-Taschenbuch 203: Schmierstoffe – Prüfung, Beuth Verlag, Berlin/Köln, 1989, S. 97-99
- [108] DIN 51 451: Infrarotspektrometrische Analyse, DIN-Taschenbuch 203: Schmierstoffe – Prüfung, Beuth Verlag, Berlin/Köln, 1989, S. 67-73
- [109] DIN 51 433: Bestimmung des Mineralölgehaltes in Altölen, Beuth Verlag, Berlin, 1992
- [110] Zakupra, V.A: Untersuchung und Kontrolle des Zustandes von Schmierfetten im Anwendungsprozeß, Schmierungstechnik 22, Nr.2, 1991, 49-54
- [111] Zakupra, V.A.: Gegenwärtige chromatographische Methoden zur Analyse und Kontrolle der Herstellung und Anwendung von Schmierstoffen, Schmierungstechnik 17, Nr. 7, 1986, 201-204
- [112] Casado, A.G., Hernández, E.J.A., Espinosa, P., Vílchez, J.L.: Determination of total fatty acids (C₈-C₂₂) in sludges by gas chromatography - mass spectrometry, 826, Journal of Chromatography A, 1998, 49-56
- [113] Napp, D.: Handbook of Derivatization Reactions, Jon Wiley & Sohns, New York, 1979
- [114] Matissek, R., Schnepel, F.-M., Steiner, G.: Lebensmittelanalytik, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, 1989

- [115] Zeman, A.; Analyse synthetischer Flugturbinenöle durch Gas-Chromatographie-Massenspektrometrie, Teil I – Trimethylolpropan-Dipentaerythritesteröle, Fres. Z. Anal. Chem. (293), 1978, 4-10, Teil II – Pentaerythritesteröle, Fres. Z. Anal. Chem. (290), 1978, 21-28
- [116] McGinnis, T.P.: Quantitative determination of fatty and resin acids in Kraft black liquors as their trimethylsilyl derivatives by gas chromatography, Journal of Chromatography A, 829, 1998, 235-249
- [117] Machery & Nagel AG, Arbeitsvorschrift, Produktkatalog, 1993
- [118] Pflaumbaum, W.: Krebserzeugende, erbgutverändernde oder fortpflanzungsgefährdende Stoffe, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft (59), Nr. 3, 1999, 66
- [119] Kurzmitteilung: Isohexan als n-Hexan-Ersatz, ChemManager, 12, 1997
- [120] Habboush, A., E.: Extraction-gas chromatographic method for the determination of organophosphorus compounds as lubricating oil additives, J. of Chromatography A (696), 1995, 257-263
- [121] Holweger, W., Jauch, U.: Chromatographie - Anwendung der Hochdruckflüssigkeitschromatographie zur Analytik der Schmierstoffe, Tribologie + Schmierungstechnik, 34. Jg., 6/1987, 352-355
- [122] Lockwood, F. E., Matienzo, L. J., Sprissler, B.: Reversed-phase liquid chromatographic separation and quantification of mixtures of fatty alcohols and esters in hydrocarbon bases, J. of chromatography (262), 1983, 397-403
- [123] Biggs, W. R., Fetzer, J. C.: Analysis of metal deactivators in lubricating oils, J. of Chromatography (269), 1983, 137-145
- [124] Raulf, M., Buschmann, N., Sommer, D.: Determination of anionic surfactants in lubrication fluids, Fresenius J. Anal. Chem. (351), 1995, 526-529
- [125] Palmentier, J.-P. F., Britten, A. J., Charbonneau, G. M., Karasek, F. W.: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in lubricating oil base stocks using high-performance liquid chromatography and gas chromatography-massspectrometry, J. of Chromatography (469), 1989, 241-251
- [126] Johnson, D.: Determination of metals in oils by ICP-AES, Varian - Instruments at work, ICP-13, Oktober 1993

- [127] Nham, T. T., Bombelka, R. M.: Determination of metals in lubricating oil by ICP-AES, Varian - Instruments at work, ICP-2, Juni 1991
- [128] Hippler, M., Sengutta, U.: Automatisierter Mikrowellen-Schnellaufschluß zur Bestimmung der Abriebmetalle in Kühlschmierstoffen, GIT Labor-Fachzeitschrift, 6/1997, 645-651
- [129] Fa. Spectro: Applikationsblatt 306/1 - Öle und ögelöste Substanzen, Spectroreport
- [130] Hahn, J.-U., Jaschke, M.: Bestimmung von Metallen in Kühlschmierstoffen mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA), Staub - Reinhaltung der Luft (53), 1993, 109-113
- [131] Lewis, S. W., Worsfold, P. J.: Determination of carboxylic acids in oxidised engine oils by liquid chromatography with chemiluminescence detection, Analytica Chimica Acta (266), 1992, 257-264
- [132] Pedersen, J. R., Ingemarsson, Å., Olsson, J. O.: Oxidation of rapeseed oil, rapeseed methyl ester (RME) and diesel fuel studied with GC/MS, Chemosphere (38), Nr. 11, 1999, 2467-2474
- [133] Bartl, P.: Analytik der Additive in Schmierölen, in [18], 419-451
- [134] Whang, Z., Fingas, M., Li, K.: Fractionation of a light crude oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic and biomarker compounds by GC-FID and GC-MS, Part II, J. of Chromatographic Science (32), 1994, 367-382
- [135] Jadaud, P., Caude, M., Rosset, R.: Determination of some polynuclear aromatic hydrocarbons in new, used and regenerated oils, J. of Chromatography (464), 1989, 333-342
- [136] Márquez-Ruiz, G., Jorge, N., Martín-Polvillo, M., Dobarganes, M. C.: Rapid, quantitative determination of polar compounds in fats and oils by solid-phase extraction and size-exclusion chromatography using monostearin as internal standard, J. of Chromatography A (749), 1996, 55-60
- [137] Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1991, 43ff

- [138] Hollemann, A. F., Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, W. de Gruyter, Berlin/New York, 1985, 1083
- [139] Ashraf-Khorassani, M., Boyer, D. S., Levy, J. M.: Optimazion of experimental parameters or the determination of polymer additives using On-line SFE-SFC, J. of Chromatographic Science (29), 1991, 517-521
- [140] Shishkura, A., Fujimoto, K., Kaneda, T., Arai, K., Saito, S.: Modification of butter oil by extraction with supercritical Carbon Dioxide, Agric. Biol. Chem. (50), 5, 1986, 1209-1215
- [141] Sridhar, S.: Entfernung hochsiedender Alkohole durch Extraktion mit Gasen im überkritischen Zustand, Chemie Ingenieur Technik (68), 1996, 717-721
- [142] Jünemann, H.: Tribometrie - Prüf- und Meßtechnik für Reibungs-, Verschleiß- und Schmierungsvorgänge, Kontakt & Studium, Band 547, expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1997
- [143] Bock, R., Langemeyer, A.: Umweltverträglichere Produktion durch Schleif-schlammentölung, in: Tönshoff, H.-K., Westkämper, E. (Hrsg.): Jahrbuch Schleifen, Honen, Läppen und Polieren, 59. Ausgabe, Vulkan-Verlag, Essen, 2000

**A 2: Bibliotheksvorschläge für volatile Inhaltsstoffe in den extrahierten
Kühlschmierstoffen nach Headspace-GC/MS-Screening**

KSS	Scan	Verbindung	Formel	Purity [%]	Fit [%]	Rfit [%]
Ecocut	325	1-(1-Propenyl)-bicyclo[3.2.1]octan-2-on	C ₁₁ H ₁₆ O	39	77	41
Ecocut	325	2,6,7-Trimethyldecan	C ₁₃ H ₂₈	34	68	45
Ecocut	369	3,6-Dimethyl-2,6-octadien-4,5-diol	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	37	70	44
Ecocut	369	2-Methyl-3-propyloxiran	C ₆ H ₁₂ O	35	66	44
Ecocut	369	4,5-Dimethylnonan	C ₁₁ H ₂₄	33	67	40
Ecocut	396	2,2,3-Trimethyldecan	C ₁₃ H ₂₈	46	79	54
Ecocut	396	4-Ethyl-2,2,6,6-tetramethylheptan	C ₁₃ H ₂₈	44	78	51
Ecocut	539	Dihydro-5-isopropyl-3(2H)-furanon	C ₇ H ₁₂ O ₂	38	65	48
Ecocut	539	Heptylhexylether	C ₁₃ H ₂₈ O	35	63	49
Ecocut	539	1-(Hexyloxy)-5-methylhexan	C ₁₃ H ₂₈ O	33	58	46
Ecocut	649	1-Hexyl-3-methylcyclopentan	C ₁₂ H ₂₄	46	84	52
Ecocut	649	7-Hexadecen	C ₁₆ H ₃₂	41	74	49
Ecocut	649	1-Methyl-2-propylcyclopentan	C ₉ H ₁₈	41	76	49
Ecocut	1135	4-Hydroxybenzolsulfonsäure	C ₆ H ₆ O ₄ S	45	91	49
Ecocut	1135	Carbamidsäurebutylmethylphenylester	C ₁₂ H ₁₇ O ₂ N	39	85	41
Ecocut	1135	Phenol	C ₆ H ₆ O	39	82	46
Variocut	633	1-Hexyl-3-methylcyclopentan	C ₁₂ H ₂₄	45	80	53
Variocut	633	1-Ethyl-1-methylcyclopentan	C ₈ H ₁₆	37	73	50
Variocut	697	2,2-Dimethyl-3-pentanol	C ₇ H ₁₆ O	22	58	31
Variocut	877	1,2-Dimethylbenzol	C ₈ H ₁₀	32	93	34
Variocut	883	1,2-Dimethyl-3-(1-methylethyl)-cyclopentan	C ₁₀ H ₂₀	36	78	40
Variocut	1587	2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol	C ₁₅ H ₂₄ O	47	92	48
9104	541	2-(1-Methylpropyl)cyclopentanon	C ₉ H ₁₆ O	28	78	30
9104	541	2-Ethylcyclopentanon	C ₇ H ₁₂ O	23	66	32
9104	759	2,2-Dimethyl-3-pentanol	C ₇ H ₁₆ O	44	57	60
9104	1191	1,2-Dibutylcyclopentan	C ₁₃ H ₂₆	28	86	31
9104	1191	1-Pentyl-2-propylcyclopentan	C ₁₃ H ₂₆	27	84	30
9104	1191	7-Hexadecen	C ₁₆ H ₃₂	27	82	32
9104	1617	2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol	C ₁₅ H ₂₄ O	50	94	51
9104	1617	3-Phenyl-2-propensäuretrimethylsilylester	C ₁₂ H ₁₆ O ₂ Si	36	91	36

KSS	Scan	Verbindung	Formel	Purity [%]	Fit [%]	Rfit [%]
SFO 122	551	2-(1-Methylpropyl)cyclopentanon	C ₉ H ₁₆ O	61	88	61
SFO 122	638	Tetrahydro-2-methoxy-2H-pyran	C ₆ H ₁₂ O ₂	66	75	80
SFO 122	638	2-(1-Methylpropyl)cyclopentanon	C ₉ H ₁₆ O	60	80	68
SFO 122	638	2-(<i>tert</i> -Butylthio)tetrahydro-2H-pyran	C ₉ H ₁₈ OS	58	67	78
SFO 122	693	Methylbenzol	C ₇ H ₈	55	91	59
SFO 122	1004	1,2,4-Trimethylbenzol	C ₉ H ₁₂	52	90	56
SFO 122	1076	4-Hydroxybenzolsulfonsäure	C ₆ H ₆ O ₄ S	53	89	58
SFO 122	1076	5-Methylpyrimidin	C ₅ H ₆ N ₂	45	80	46
SFO 122	1076	Phenol	C ₆ H ₆ O	45	79	56
SFO 122	1533	2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol	C ₁₅ H ₂₄ O	50	94	51
Isocut	926	Ethylbenzol	C ₈ H ₁₀	41	92	43
Isocut	1048	1-Ethyl-3-methylbenzol	C ₉ H ₁₂	44	90	46
Isocut	1048	1,2,3-Trimethylbenzol	C ₉ H ₁₂	43	90	46
Isocut	1057	1-Tridecanol	C ₁₃ H ₂₈ O	41	75	52
Isocut	1057	4,5-Dimethylnonan	C ₁₁ H ₂₄	34	65	50
Isocut	1076	1,2,3-Trimethylbenzol	C ₉ H ₁₂	39	89	42
Isocut	1117	1-Hexyl-3-methylcyclopentan	C ₁₂ H ₂₄	37	84	42
Isocut	1125	1-Tridecanol	C ₁₃ H ₂₈ O	23	74	36
Isocut	1135	1,2,4-Trimethylbenzol	C ₉ H ₁₂	49	93	51
Isocut	1142	2-(Tetradecyloxy)ethanol	C ₁₆ H ₃₄ O ₂	33	69	43
Isocut	1155	1-Methyl-3-propylbenzol	C ₁₀ H ₁₄	51	90	54
Isocut	1155	α-Methylbenzolacetaldehyd	C ₉ H ₁₀ O	45	91	49
Isocut	1161	1,4-Diethylbenzol	C ₁₀ H ₁₄	59	93	62
Isocut	1173	1-Tridecanol	C ₁₃ H ₂₈ O	46	77	58
Isocut	1181	1-Methyl-2-propylbenzol	C ₁₀ H ₁₄	41	93	43
Isocut	1191	4-Hydroxybenzolsulfonsäure	C ₆ H ₆ O ₄ S	70	88	78

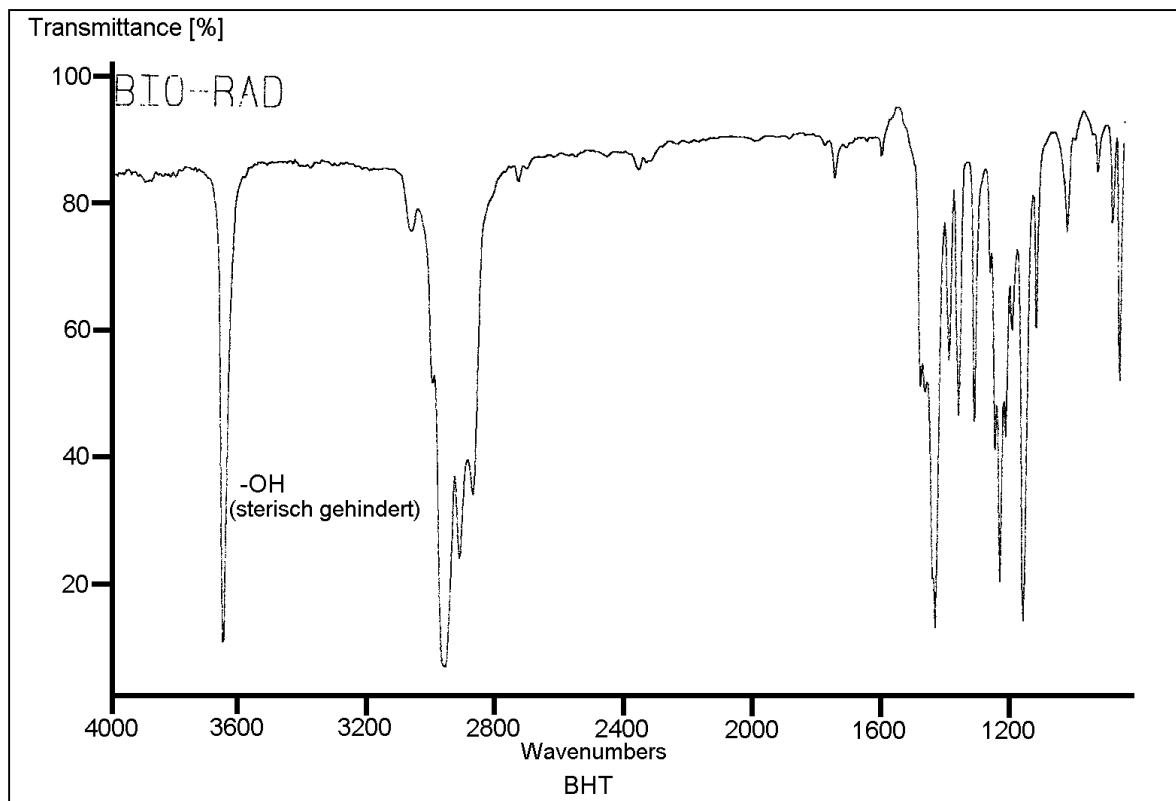
A 4: IR-Spektren ausgewählter technischer Additivgemische

Abb. A 4-1: IR-Spektrum von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT), gelöst in CCL₄ (Antioxidant)

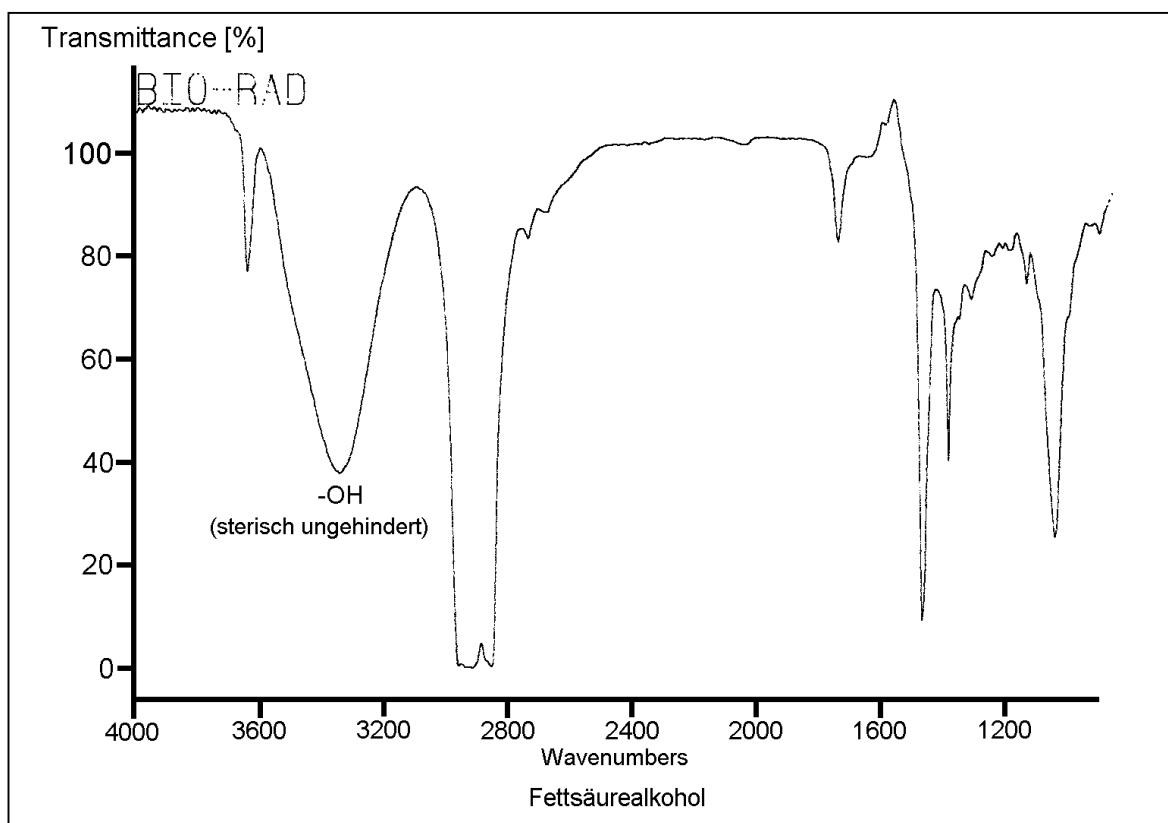


Abb. A 4-2: IR-Spektrum des C₁₈-Fettsäurealkohols (Schmierungskomponente)

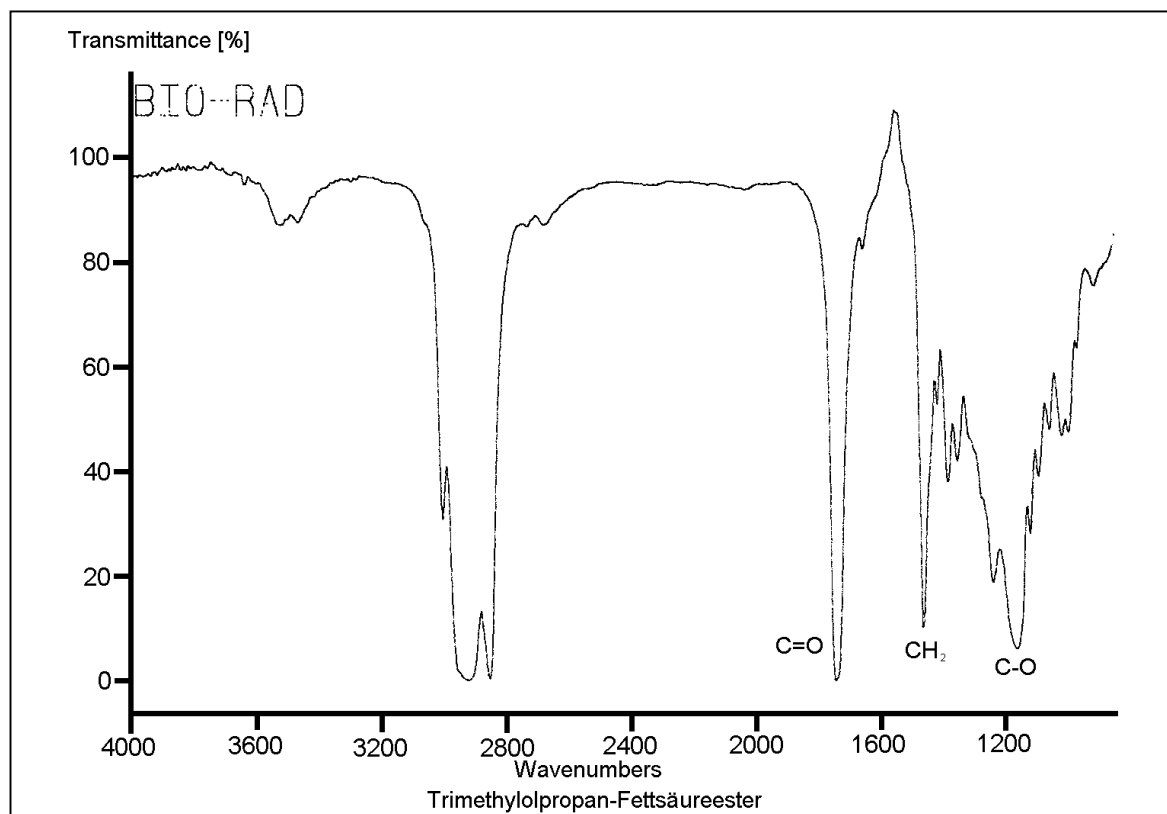


Abb. A 4-3: IR-Spektrum eines Trimethylolpropan-Fettsäureesters (Schmierungs-
komponente)

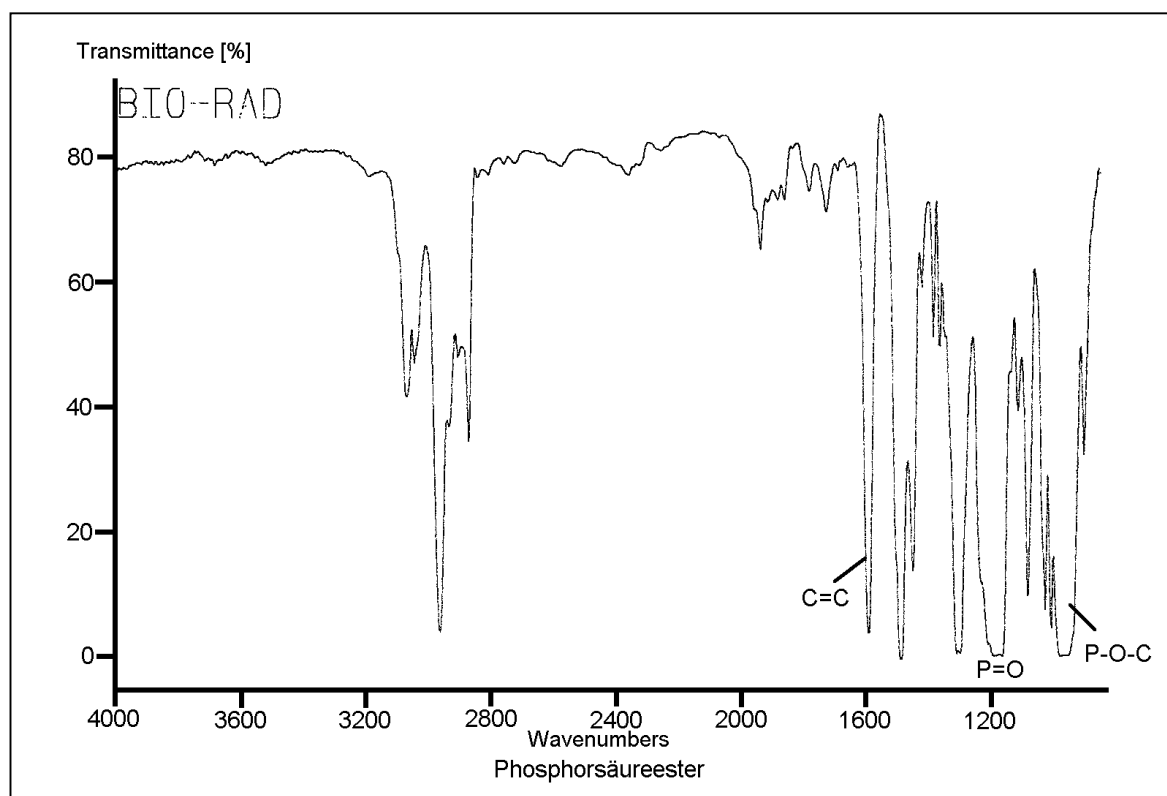


Abb. A 4-4: IR-Spektrum des Phosphorsäureesters (Hochdruck- und Antiverschleiß-
Zusatz)

A 5: Elementgehalte im KSS SFO 122 nach mehrfacher Extraktion [mg/kg]

	1. Extraktion	2. Extraktion	3. Extraktion	4. Extraktion
Al	<5 <5	<5 <5	<5 <5	<5 <5
B	26,2 <20	35,1 24,1	46,0 54,1	28,9 <20
Cd	<5 <5	<5 <5	<5 <5	<5 <5
Cr	<10 11,2	<10 <10	<10 <10	<10 <10
Fe	41,9 35,3	27,1 31,8	77,9 63,8	34,5 29,1
Mn	15,4 14,6	15,7 15,2	14,9 16,3	15,4 15,1
Mo	<20 <20	<20 <20	<20 <20	<20 <20
Ni	10,4 9,9	13,9 32,6	<5 9,9	18,6 11,3
P	1.340 1.270	1.170 1.180	1.190 1.170	1.240 1.220
Pb	<50 <50	<50 <50	<50 <50	66,0 <50
S	892 779	751 806	742 846	813 797
V	<10 <10	<10 <10	<10 <10	<10 <10
W	<10 <10	<10 <10	<10 <10	<10 <10
Zn	40,0 39,4	39,4 37,0	38,4 43,0	43,7 50,1

A 6: Elementgehalte im KSS Ecocut HSG 915 LE nach Lagerung des Schleifschlammes und anschließender Extraktion [mg/kg]

	0 Tage	39 Tage	75 Tage	100 Tage	extrahiert
Al	38,0 27,7	15,5 11,3	17,7 12,0	18,6 19,7	12,5 12,5
B	42,2 36,7	53,3 46,8	69,3 74,2	56,6 60,4	82,9 67,7
Cd	<5 <5	<5 <5	<5 <5	<5 <5	<5 <5
Cr	34,1 19,5	29,5 27,6	<10 <10	<10 <10	<10 <10
Fe	414 324	3.600 4.060	3.620 3.610	3.350 3.480	2.760 2.760
Mn	58,8 56,7	104 118	103 115	109 113	98,5 97,6
Mo	<20 <20	<20 <20	<20 <20	<20 <20	<20 <20
Ni	<5 9,8	6,2 <5	<5 <5	<5 9,1	<5 <5
P	1.740 1.710	1.710 1.670	1.660 1.660	1.640 1.620	1.690 1.610
Pb	<50 <50	<50 <50	<50 <50	<50 <50	<50 <50
S	2.250 2.040	1.900 2.080	1.930 1.880	1.980 1.970	2.000 1.990
V	<10 <10	<10 <10	<10 <10	<10 <10	<10 <10
W	<10 <10	<10 <10	<10 <10	<10 <10	<10 <10
Zn	<20 <20	<20 <20	<20 23,6	<20 <20	29,9 <20

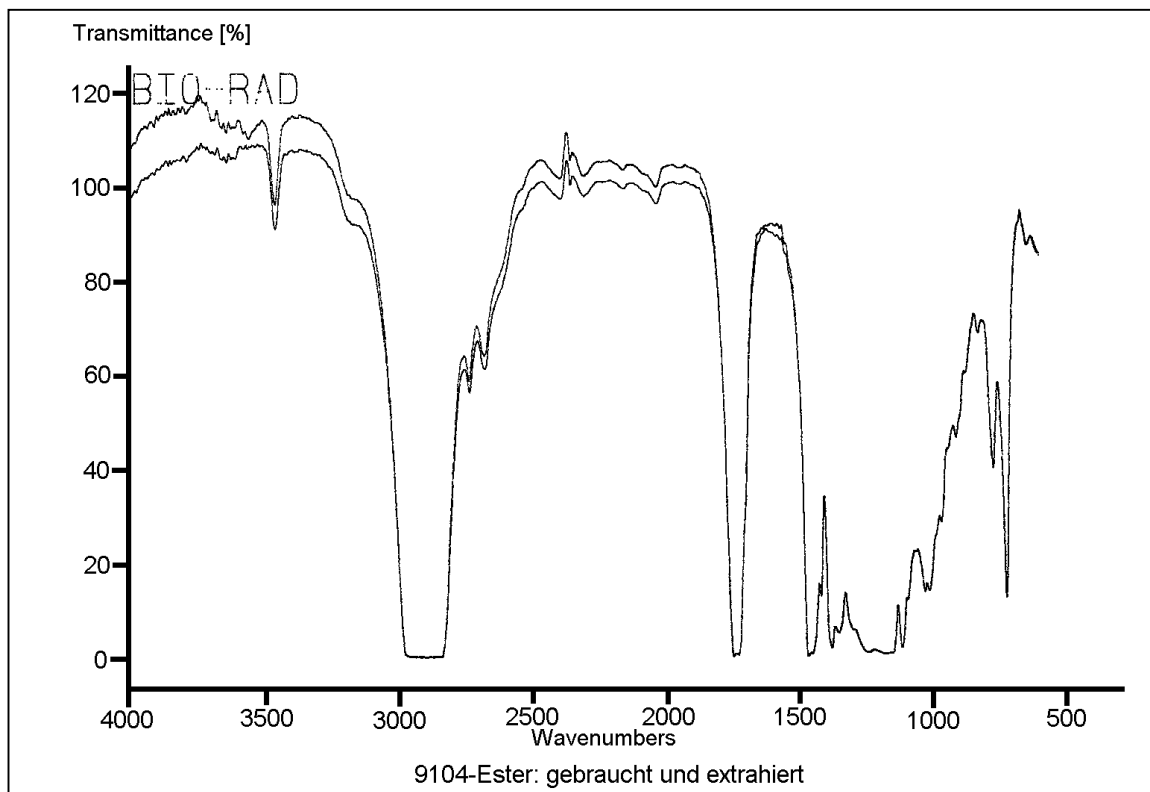
A 7: IR-Spektrenvergleich gebrauchter und extrahierter Kühlschmierstoffe

Abb. A 7-1: IR-Spektren des gebrauchten und extrahierten KSS 9104
(esterbasiert, nichtwassermischbar)

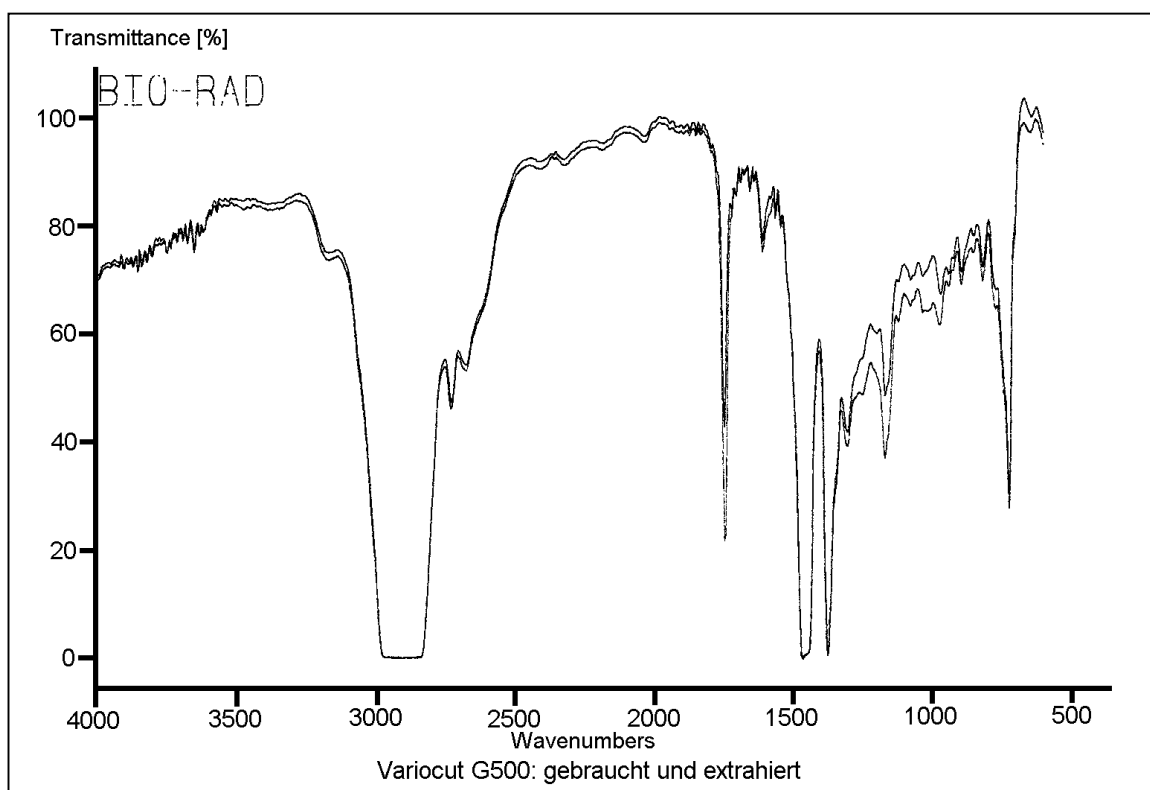


Abb. A 7-2: IR-Spektren des gebrauchten und extrahierten KSS Variocut G500
(mineralölbasiert, nichtwassermischbar)

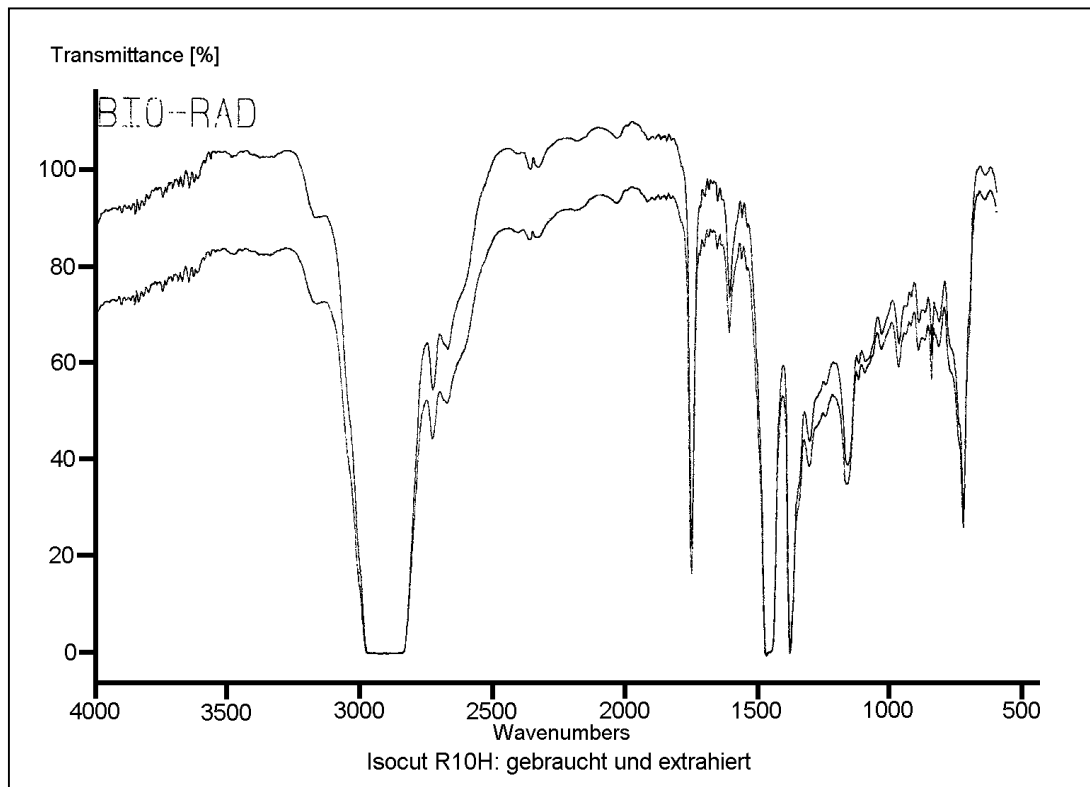


Abb. A 7-3: IR-Spektren des gebrauchten und extrahierten KSS Isocut R10H
(mineralölbasiert, nichtwassermischbar)